

МАТЕРИАЛЫ С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ПУАССОНА (ОБЗОР)

Конёк Д.А.^{1*}, Войцеховски К.В.², Плескачевский Ю.М.¹, Шилько С.В.¹

*Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого
НАН Беларуси, г. Гомель, Беларусь*

Институт молекулярной физики Польской академии наук, Познань, Польша

РЕЗЮМЕ

Обобщены сведения о материалах, обладающих отрицательным коэффициентом Пуассона (ауксетиках). Рассматриваются типичные структуры природных и искусственных ауксетиков и дана их классификация, основанная на подобии деформационных механизмов на различных масштабных уровнях. Показано, что в большинстве случаев отрицательные значения коэффициента Пуассона являются проявлением специфических деформационных мод структурных элементов. Представлены также материалы, аномальное деформирование которых обусловлено особенностями протекающих физико-химических взаимодействий и/или является следствием фазовых переходов, а также модельные системы, описывающие подобные аномалии.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время внимание материаловедов привлекают методы повышения эксплуатационных характеристик традиционных материалов путем реализации структур, обладающих существенно нелинейными и аномальными деформационными свойствами, вплоть до получения адаптивной (приспособительной) механической реакции материалов на внешнее воздействие.

К таким аномалиям можно отнести материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона ν , способные расширяться/сужаться в направлении, перпендикулярном направлению растяжения/сжатия соответственно.

Хотя, на первый взгляд, неположительность ν противоречит здравому смыслу, возможность существования таких материалов подтверждается известным соотношением теории упругости изотропных тел [1]

$$\nu = (3K - 2\mu)/(6K + 2\mu), \quad (1)$$

где K , μ – модули объемной деформации и сдвига, положительные для стабильных материалов.

Отсюда следует, что отрицательные значения ν возможны при условии $\mu > 3/2K$, когда модуль сдвига превышает модуль объемной деформации более, чем на 50%. Таким образом, коэффициент Пуассона изотропного тела может находиться в пределах $-1 \leq \nu \leq 0,5$. Верхний предел соответствует несжимаемым материалам (например, резине), сохраняющим в процессе деформации свой объем при значительном изменении формы. Нижний предел соответствует материалам, сохраняющим геометрические пропорции, но изменяющим объем при деформации.

Работа [2], в которой впервые упоминались материалы с $\nu < 0$, относится к 1944 г. В ней сообщалось, что $\nu \approx -0,14$ имеет место в кристаллах пирита FeS_2 , однако более поздние исследования [3] этого не подтвердили.

* Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: dkonyok@lycos.com

Поэтому первое достоверное упоминание об экспериментально наблюдаемых отрицательных значениях ν (кристаллы кварца в области высоких температур), следует отнести к 1962 г. [4]. Затем, в 1963 г., А. Гарбер зарегистрировал отрицательные значения ν для некоторых направлений в анизотропном модифицированном пиролитическом графите [5]. Примерно в то же время были описаны анизотропные армированные композиты с $\nu \sim -2$ [6,7]. В 1969 г. М.Я. Поперекон и В.Г. Балагуровым были получены ферромагнитные пленки с $\nu_{min} = -0,6$ [8]. Однако этот эффект исчезал при "старении" пленок, т.к. через 30-100 часов после их осаждения коэффициент Пуассона принимал значение 0,3.

В 1985 году Р. Альмгрен [9] предложил механическую модель из шарнирно соединенных жестких стержней и упругих элементов (пружин), демонстрирующую отрицательный коэффициент Пуассона. Тогда же А.Г. Колпаков [10] независимо предложил конструкцию из упругих стержней, соединенных в недеформируемых узлах. При определенной (вогнутой) форме ячеек конструкция имеет отрицательный коэффициент Пуассона. В 1987 г. К. Войцеховски [11] предложил первую двумерную модель термодинамически стабильной изотропной системы с $\nu < 0$, составленной из несферических частиц («молекул»). Потенциальный интерес к таким материалам возрос после публикации Р. Лэйксом в 1987 г результатов испытаний синтезированного пенополиэфира с $\nu = -0,7$ [12].

Нужно отметить, что предлагалось несколько вариантов названий таких материалов: антирезины, дилатантные и ауксетичные. В настоящее время наиболее употребительным стал термин *ауксетичные* (от греческого «auxetos» – «разбухающий»), предложенный в 1990 г. К. Эвансом (Великобритания) [13]. Поэтому в дальнейшем, избегая громоздкого выражения "материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона", такие материалы будем называть ауксетичными или ауксетиками.

Хотя к настоящему времени известно много примеров проявления данной особенности деформирования, сведения о них в русскоязычной литературе разрознены и малоизвестны большинству специалистов в области механики материалов. Поэтому целью данной статьи является наиболее полный обзор и структурирование таких сведений, а также анализ механизмов возникновения отрицательного коэффициента Пуассона с точки зрения возможных технических приложений.

1. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Все известные теоретические и экспериментальные подходы, применяемые для создания композитов с $\nu < 0$, можно разделить на две категории: все компоненты композита имеют $\nu > 0$, либо некоторые из них являются ауксетиками. Рассмотрим вначале последний случай.

1.1. Ауксетичные включения

После того, как появилась возможность синтеза материалов с отрицательным коэффициентом Пуассона в достаточно больших количествах [12], стала актуальной задача оценки и регулирования упругих свойств двухфазных композитов, наполненных частицами ауксетика, с целью получения недорогих квазиизотропных ауксетичных материалов.

Так, Г. Веем и С. Эдвардсом были выполнены в двумерной и трехмерной постановке расчеты эффективных механических характеристик композита со сферическими [14] и эллипсоидальными включениями, имеющими $\nu = -1$ [15], $-0,9$ [15,16] и $-0,8$ [15] в предположении неупорядоченного распределения частиц наполнителя в матрице. Основные результаты расчетов с использованием приближения усредненного поля при различных отношениях жесткости наполнителя к жесткости матрицы d представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Эффективный коэффициент Пуассона ν_e композита с объемным содержанием включений 45%, имеющих $\nu = -0,9$, при варьировании d [16].

Форма включения	0,1	1,0	10
Диск (2D)	-0,3020	-0,2856	0,1216
Диск (3D)	-0,0385	-0,3575	-0,7387
Сфера	-0,0624	-0,2081	0,0650
Клинок (2D)	-0,2679	-0,2266	-0,0508
Игла (3D)	-0,0555	-0,1714	-0,0562

Расчитанные значения пороговой объемной доли наполнителя (т.е. концентрации, выше которой композит проявляет аусетичные свойства) приведены в табл. 2

Таблица 2.

Пороговая объемная доля наполнителя χ_c с $\nu = -0,9$ при $d = 0,8$ при варьировании коэффициента Пуассона матрицы ν_m [16].

Форма включения	0,45	0,30	0,15
Диск (2D)	0,3173	0,2366	0,1342
Диск (3D)	0,5677	0,2733	0,1171
Сфера	0,4647	0,3258	0,1731
Клинок (2D)	0,4065	0,2933	0,1617
Игла (3D)	0,5879	0,3679	0,1818

Как видно из табл. 2, с уменьшением ν_m величина χ_c уменьшается для всех форм включений при $d = 0,8$, однако при фиксированном значении ν_m сильно зависит от их геометрической формы. Минимальные значения χ_c принимает для сферических и дискообразных включений при $\nu_m = 0,30$ и $0,15$.

Анализ полученной в работе [16] зависимости $\nu_e(\delta)$ при варьировании ν_m показывает, что для $0 < d < 1$ коэффициент Пуассона ν_e уменьшается с ростом d , достигая минимума с последующим монотонным возрастанием и выходом на горизонтальное плато для сферических, игольчатых, а также дискообразных включений для $\nu_m \leq 0,2$. Интересная особенность зависимости $\nu_e(\delta)$ наблюдалась для дисковых включений при $\nu_m = 0,45$ и $0,2$. В этом случае для $0 < d < 1$ имело место возрастание ν_e и последующее монотонное убывание.

1.2. Неаусетичные включения

Прежде чем приступить к рассмотрению аусетичных композитов, матричная фаза и наполнитель которых не являются аусетиками, отметим, что в механике материалов развиваются несколько подходов, различающихся по степени детализации среды. Число выделяемых масштабных уровней определяется, с одной стороны, стремлением к адекватности модели гетерогенной среды с наблюдаемой иерархией структуры, с другой – возможностями вычислительных средств и имеющимся объемом исходных данных.

В данном контексте можно выделить три масштабных уровня.

а) **Макроскопический.** Возникновение отрицательного коэффициента Пуассона объясняется на основе известных соотношений теории упругости анизотропных тел.

Макроскопический анализ охватывает, например, композиты, образованные косоугольным армированием эластичной матрицы.

б) **Мезоскопический.** Ауксетичные свойства обусловлены формой структурных единиц в масштабе ячеек, пор, включений и др. Периодические неоднородности мезоуровня имеют пены и гранулированные материалы, а также группа композитов, представленная Г. Мильтоном (см. далее в разделе 1.2.2.).

в) **Микроскопический.** В этом случае особенности упругого поведения объясняются внутри- и межмолекулярным взаимодействием, что характерно для многих монокристаллов и других материалов, описанных в разделах 3.1 и 4.

1.2.1. Макроскопический уровень

Рассмотрим композит, образованный косоугольной укладкой волокон в эластичной несжимаемой матрице (рис. 1а).

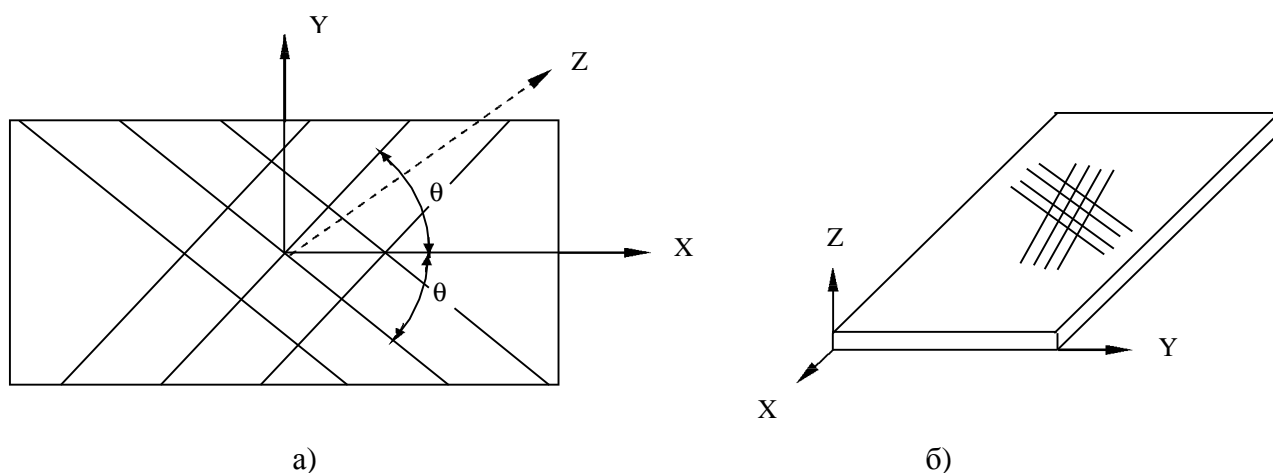


Рис.1. Схема косоугольного армирования ауксетичного композита (а) и ориентации слоев в ауксетичном ламинате (б).

Для него справедливы следующие аналитические оценки упругих модулей: [7]

$$n_{xz} = 1 - (E_1/2 + E_2 \sin^2 q \cos^2 q) / (E_1 + E_2 \sin^4 q)$$

в случае $E_2 \ll E_1$

(1.1)

$$n_{xz} \approx 1 - \text{ctg}^2 q ,$$

где E_1 - модуль Юнга армирующего волокна, E_2 - модуль Юнга матрицы.

Анализ показывает, что для малых углов укладки q волокон в низко модульной несжимаемой матрице коэффициент Пуассона (в данном примере ν_{xz}) принимает отрицательные значения, что было впоследствии подтверждено экспериментально [17,18]. Деформирование приводит к пантографическому изменению ориентации волокон, которые, удлиняясь незначительно по сравнению с матрицей, способствуют ее выдавливанию в направлении нормали к плоскости армирования.

К этому классу ауксетичных композитов относятся ламинаты, полученные при косоугольным наложении слоев [19-23] (рис. 1б). Экспериментальные исследования ламинатов на основе препрегов, составленных из высоко модульных углеродных волокон и эпоксидного связующего, показали, что при малых углах укладки слоев n_{xz} композита достигает отрицательных значений [19,21,23]. В зависимости от вида волокна и связующего значения углов, при которых $n_{xz} < 0$, могут изменяться в пределах 10^0 - 40^0 [19,23].

1.2.2. Мезоскопический уровень

Иной способ «конструирования» изотропного композиционного материала с $\nu \sim -1$ на основе мезомеханического подхода был предложен Г. Мильтоном [24,25]. Основная идея создания двухфазного изотропного композита с $\nu \sim -1$ на основе жесткого включения и податливой матрицы изображена на рис 2а.

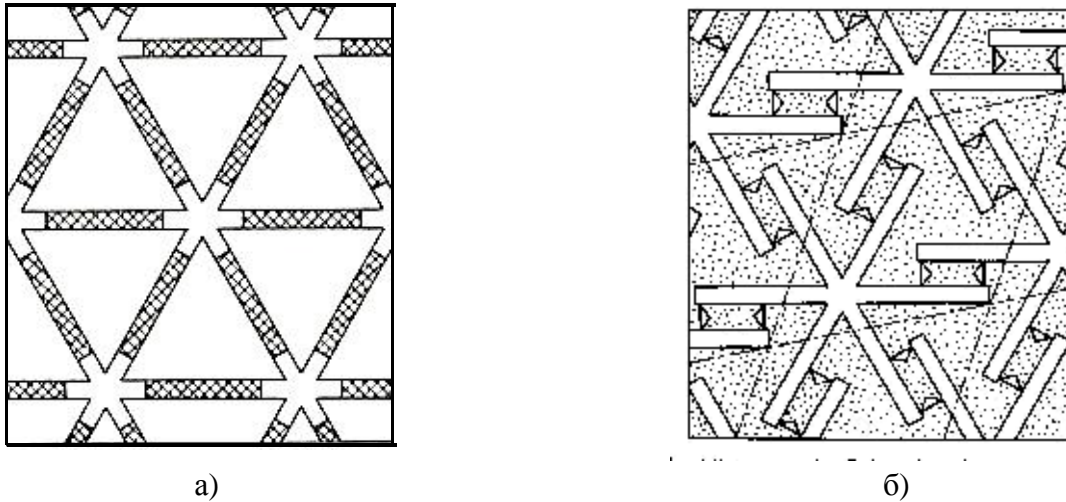


Рис. 2. Стержневая конструкция с $\nu \sim -1$ (а) и структура ауксетичного композита (б) по Г. Мильтону. Заштрихованная область соответствует податливой фазе. Ячейка периодичности обведена пунктиром.

Незаштрихованные области на рисунке соответствуют жесткому ядру, а заштрихованные области – растяжимым, но негнущимся стержням. Этого легко достичь, если в середине каждого стержня поместить элемент скольжения. Чтобы исключить поверхности скольжения, каждый стержень на рис. 2а заменяется двумя параллельными жесткими стержнями, скрепленными для придания параллельности двумя треугольными связями. Перемещая таким образом каждый стержень на рис 2а, и заполняя образующиеся пустоты упругим материалом, получим структуру искомого ауксетичного композита, изображенную на рис. 2б.

Г. Мильтоном аналитически было доказано следующее: при $K_1/K_2 = r$ и $m_1 = m_2/r$ существует константа c , зависящая только от K_2 и m_2 , и такая геометрия, что $K^*/\mu^* < c\sqrt{r}$ для всех существенно малых коэффициентов жесткости r (в особенности для $r < 1/9$), где K^* , K_1 , K_2 и m^* , m_1 , m_2 - модули объемной деформации и модули сдвига композита, жесткой фазы включения и податливой матрицы соответственно. Это подразумевает, что при $r \rightarrow 0$ коэффициент Пуассона ν стремится к -1 [24]. Предполагается, что деформация материала подчиняется макроскопическим законам. Путем введения дополнительной микроструктуры на более мелком масштабном уровне было получено второе семейство композитов с существенно меньшими значениями ν , каждое из которых удовлетворяло условию $K^*/m^* < c/r$. Также было показано, что упругие изотропные двух- и трехмерные композиты с $\nu \sim -1$ при $r \rightarrow 0$ могут быть созданы простым наложением в различных направлениях (рис 3а).

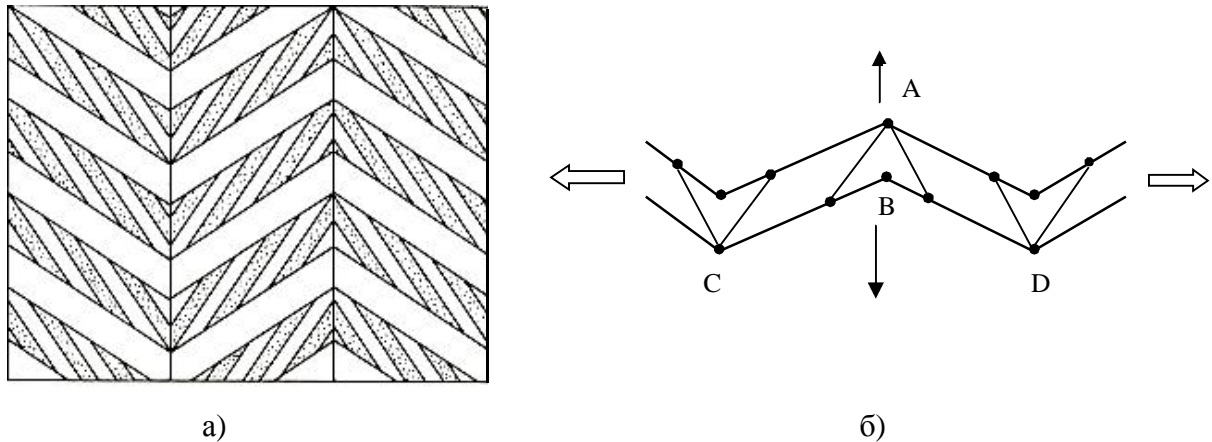


Рис. 3. Структура ауксетичного ламината по Г. Мильтону (а) и стержневая модель, иллюстрирующая деформационное поведение такого композита (б).

На рис. 3б представлена стержневая модель, объясняющая деформационное поведение подобного ламината. При бесконечно малой деформации увеличение ширины АВ прямо пропорционально увеличению длины CD. Если вертикально совместить несколько таких конструкций, то такой «штабель» будет имитировать ауксетичный ламинат по структуре и деформационному поведению [24].

Анализируя вышеописанные случаи аномального деформирования композитов, П. Теокарис и Г. Ставролакис предложили структуру ауксетичного композита со звездобразной формой включений (рис. 4а) [26-27]. Ячейка периодичности в виде стержневой конструкции изображена на рис. 4б.

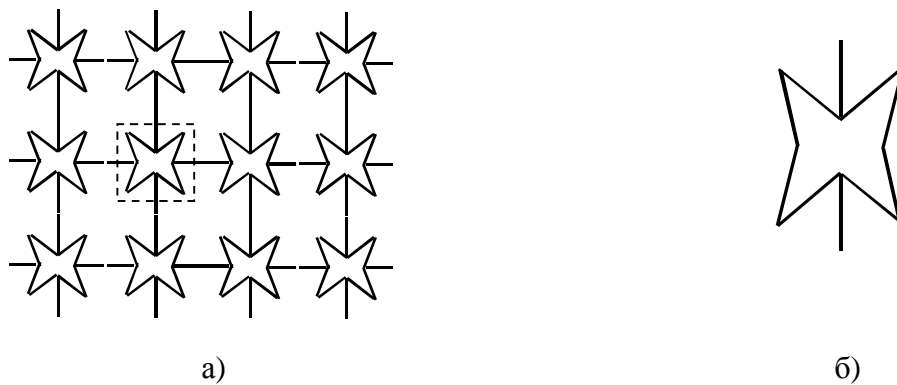


Рис.4. Структура ауксетичного двухфазного композита со звездной формой включений (а) и стержневой структурный элемент (б).

Результаты расчета эффективных упругих свойств композита с использованием метода численной гомогенизации для оптимизации структуры и конечноэлементного анализа для изучения деформирования стержневого структурного элемента показали, что для таких композитов отрицательные значения ν имеют место при определенных углах вогнутости ячейки, лежащих в интервале 36^0-89^0 [27].

Таким образом, П. Теокарисом и Г. Ставролакисом было показано, величина эффективного коэффициента Пуассона в данном семействе композитов определяется, в первую очередь, геометрической структурой включения и в меньшей степени отношением жесткости включения E_2 к жесткости матрицы E_1 .

1.2.3. Микроскопический уровень

Б.С. Колупаев, Ю.С. Липатов и другие [28] рассмотрели возможность создания ауксетичных композитов на основе наполненных полимеров. Ими были получены композитные материалы на основе термопластичного полиуретана с ультрадисперсными (0,3-1 мкм) частицами вольфрама, железа и молибдена, имеющими $n \approx -0,2 \div -0,4$. Было показано, что в диапазоне внутренних напряжений $S_{вн}$, создаваемых включениями в полимерной матрице $0,97 \text{ МПа} < S_{вн} < 7,11 \text{ МПа}$, композиционный материал проявляет ауксетичные свойства. По нашему мнению, развитие этого подхода представляет значительный интерес для дальнейших теоретических и экспериментальных исследований возможностей создания квазиизотропных конструкционных композитов с отрицательным коэффициентом Пуассона.

2. ПОРИСТЫЕ И ГРАНУЛИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

2.1. Макро- и мезопористые материалы

Особое место среди ауксетиков занимают пороматериалы. Повышенный интерес и наибольшее количество публикаций в области ауксетичных пороматериалов вызваны сочетанием потребительской ценности пористых материалов (низкая плотность, технологичность, изоляционные свойства), а также наличием достаточно развитых математических моделей деформационного поведения указанных материалов с диаметром пор от нескольких миллиметров до 350 микрон. Ауксетичные пороматериалы с размером пор менее 150 микрон рассмотрены в разделе 2.2.

Основой метода получения ауксетичных термопластичных пороматериалов является всестороннее сжатие исходного поропласта при нагреве до температуры размягчения [12,29], с его последующим охлаждением до комнатной температуры. Подобной термообработке подвергались пены на основе полиэфира, полиуретана [12,30], полиэтилена [31], а также губчатая медь [30]. Позже был предложен способ получения ауксетичных пороматериалов [32], заключающийся в трансформации структуры исходного материала непосредственно на стадии вспенивания без использования дополнительного нагрева и сложных устройств, обеспечивающих трехосное сжатие. Анализ микроструктуры полученных ауксетичных поропластов (рис. 5) [27,30] показал, что в процессе получения материала ребра пор прогибаются внутрь, поэтому при растяжении/сжатии образца его поперечное сечение увеличивается/уменьшается.

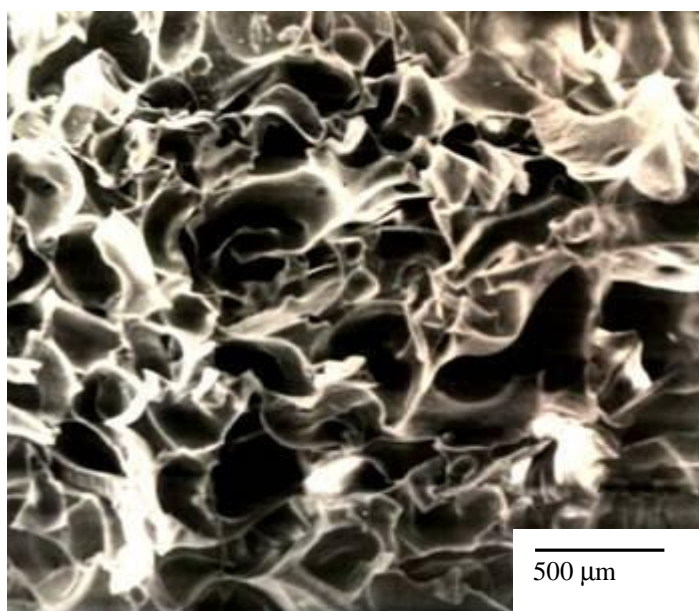


Рис. 5. Микрофотография пенополиуретана с обращенной (вогнутой) структурой ячеек.

При расчете эффективных механических характеристик пороматериалов форма ячеек обычно моделируется стержневой конструкцией с ячейками в виде правильных многогранников [31,32]. Для анализа трансформации пор в работах [33,34] форма ячеек исходного порошката моделировалась 14-гранником, имеющим 6 квадратных и 8 шестиугольных граней (рис 6а).

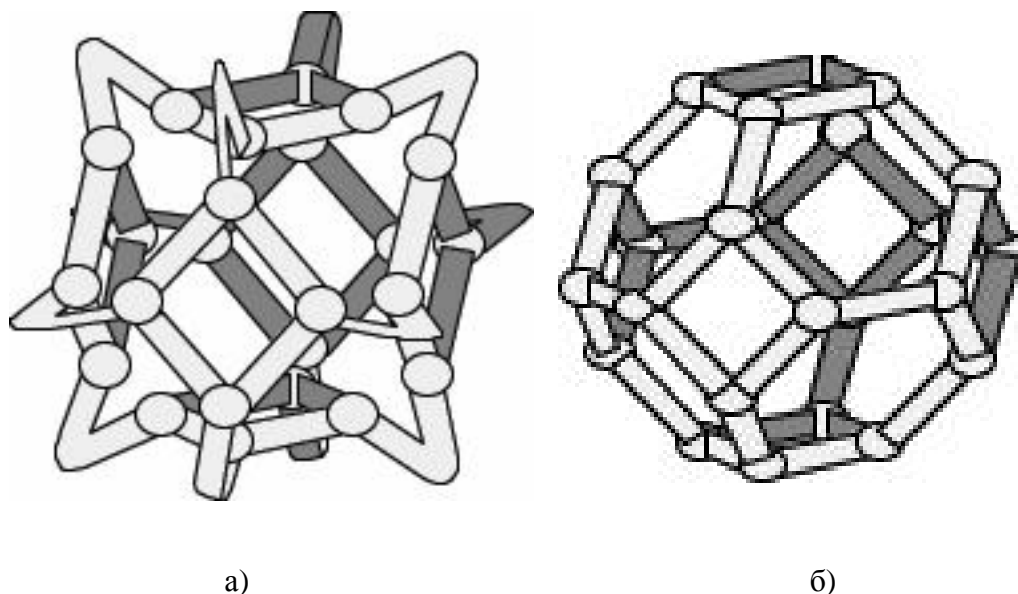


Рис.6. Модельная ячейка ауксетичного (а) и обычного (б) порошката [36].

Модельная ячейка ауксетичного пороматериала с «вогнутыми» тяжами показана на рис. 6б. Испытания модельной конструкции из 10 таких полиэдров подтверждают корректность использования данной модели [36]. Трансформация обычного порошката в ауксетик по описанному выше методу [29] возможна при степени объемного сжатия V_{in}/V_{tr} равной $1,4 \div 4,8$, где V_{in} – объем образца исходного пороматериала, V_{tr} – объем полученного ауксетичного материала. Наилучшие результаты достигаются при $V_{in}/V_{tr} = 3,3 \div 3,7$ [36], что хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными для пенополиуретана [36,37] и губчатой меди [38]. В работе [36] было также показано, что с увеличением степени объемного сжатия значения ν уменьшались вплоть до $-0,7$. При больших сжимающих деформациях начинается процесс схлопывания ячеек, вызывая расхождение между линейной теорией и экспериментальными данными при V_{in}/V_{tr} , превышающем 3,5 [37, 38]. При $V_{in}/V_{tr} > 5$ из-за полной адгезии ребер трансформация ячеек невозможна [36].

Такая трансформация ячеек может обратимо происходить в пороматериалах в условиях одноосного сжатия. Как было показано в работах [39,40], при определенной степени сжатия коэффициент Пуассона пороматериала может принимать отрицательные значения, возвращаясь к первоначальному значению при снятии нагрузки.

Проведенные в работе [41] исследования по трансформации образцов пенополиуретана путем нагрева с последующим трехосным сжатием [29] показали, что с уменьшением размера пор оптимальная температура трансформации растет, а оптимальное время сжатия уменьшается. Значения коэффициента Пуассона получаемых ауксетичных пороматериалов с уменьшением размера пор увеличивались.

С целью анализа и моделирования анизотропных ауксетичных открытопористых материалов малой плотности в качестве модели используют двумерную стержневую сотоподобную конструкцию, впервые предложенную А.Г. Колпаковым [10] (рис. 7а). При описании деформации модели выделяется простейший повторяющийся структурный элемент, состоящий из трех стержней, соединенных в недеформированном узле (рис. 7б).

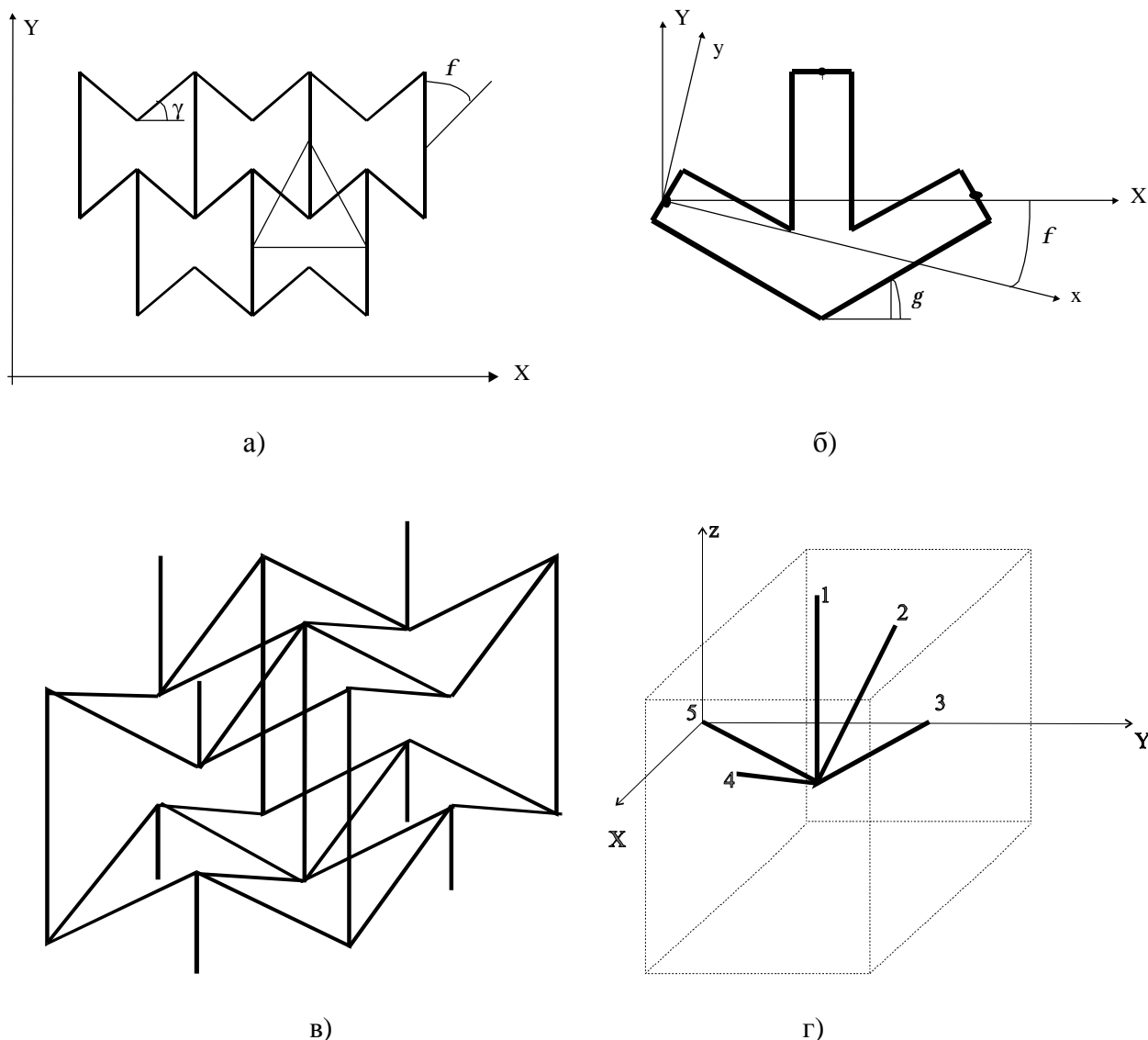


Рис.7. Двумерная (а) и трехмерная (в) стержневые модели и соответствующие структурные элементы (б, г) открытопористого ауксетичного материала.

Так в работе [42] была рассмотрена двумерная анизотропная сотовая конструкция из тонких стержней одинаковой толщины, но разной длины. Были определены ее эффективные упругие характеристики для определенного направления нагружения. Учитывался только процесс изгиба стержней, и была показана возможность получения отрицательного коэффициента Пуассона модельной структуры путем варьирования угла между стержнями. С помощью аналогичной модели была доказана возможность существования отрицательных значений ν_e в трансверсально-изотропных поропластах [43]. В работах [44,45] при анализе деформирования структурного элемента, показанного на рис 7б, в отличие от [42,43,46] учитывался не только процесс изгиба, но и растяжения стержней. Использование данного структурного элемента позволило анализировать геометрическую и физическую нелинейности деформирования пороматериала [39]. Были получены зависимости ν от угла нагружения ϕ и угла вогнутости γ , а также объемной доли твердой фазы V_f , численно равной отношению кажущейся плотности пороматериала к плотности материала твердой фазы. Наименьших значений ν достигал при $\gamma \sim 60^\circ$, для $V_f = 0,1$ и $\phi = 0$ [45,46]. Результаты конечноэлементного анализа данной конструкции (см. рис. 7а)

подтверждают вышеизложенные результаты [44-50]. Затем метод был распространен для анализа трехмерной модельной структуры (рис. 7 в, г) [51,52].

Позднее была предложена видоизмененная модель описания структуры и деформации ауксетичных порошковых материалов [53], хорошо коррелирующая с экспериментальными данными, учитывающая разрыв и повреждение ребер ячеек, имеющих место при получении и деформации материала.

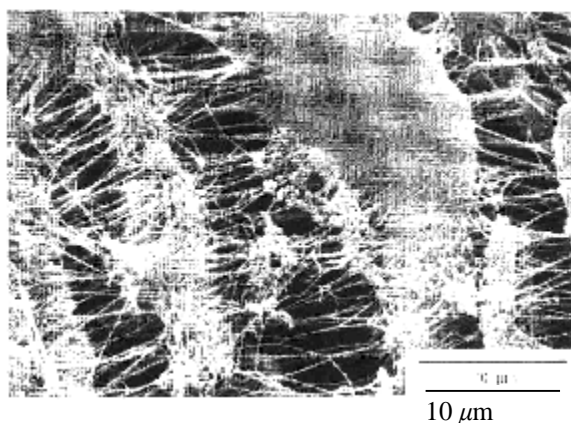
2.2. Микропористые материалы

Среди ауксетичных пористых материалов следует выделить класс сильно анизотропных пористых полимеров с размером пор менее 150 мкм, обнаруженных и исследуемых К. Эвансом с сотрудниками. Ими были получены образцы на основе пористого политетрафторэтилена (ПТФЭ), при малых относительных деформациях (около 15%) имеющие $\nu \sim -12$ [54,55]. Метод получения такого материала состоял в следующем: образцы исходного пористого ПТФЭ [56] после выдержки в растворе высушивались при комнатной температуре и подвергались высокоскоростной ориентационной вытяжке при нагреве с последующим охлаждением [57].

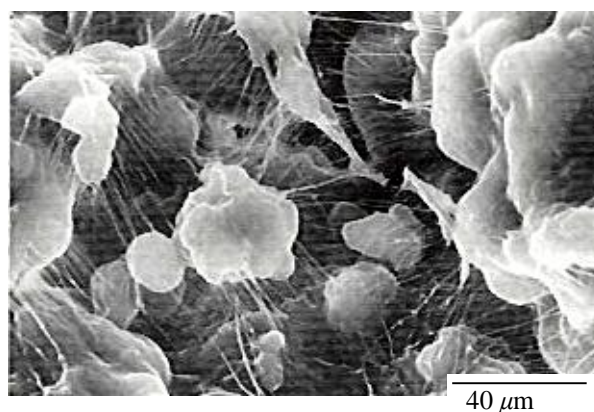
Другими представителями рассматриваемых микропористых ауксетиков являются сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) [58] и полипропилен [59]. Схема получения таких материалов выглядит следующим образом: 1) прессование порошка исходного материала 2) прокаливание при 160°C и 3) последующее двойное экструдирование материала через два отверстия диаметром 5- и 15- мм соответственно [57, 58, 60-62]. Подробнее технологические вопросы получения ауксетичного СВМПЭ рассмотрены в [60-62]. Позже была предложена модифицированная двухстадийная технологическая схема получения ауксетичного СВМПЭ [63, 64].

Коэффициент Пуассона полученных таким образом экструдатов СВМПЭ, определенный при сжатии в диапазоне деформаций 2-3%, может достигать -6 для низко модульных и $-1,5$ для высоко модульных (0,2 ГПа) образцов.

Анализ микроструктуры (рис. 8) показывает, что материал состоит из квазисферических частиц диаметром около 20-30 мкм, соединенных фибрилами [54,58,65]. Для анализа деформационного поведения была предложена модель из жестких прямоугольных узлов, соединенных упругими фибриллами (рис. 9) [55,66]. Деформирование сопровождается двумя конкурирующими процессами: а) поперечным смещением фибрилл и б) вращением узлов [66].



а)



б)

Рис.8. Микрофотографии ауксетичного ПТФЭ (а) [54] и СВМПЭ (б) [58].

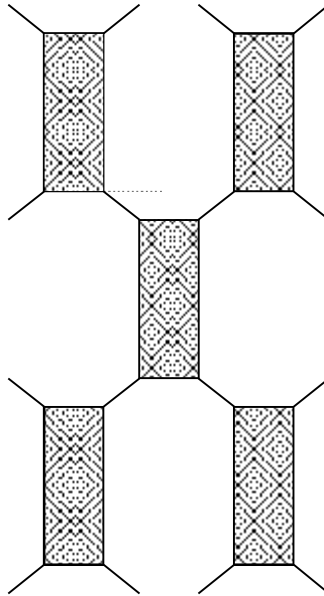


Рис.9. Модель деформирования микропористых полимеров.

Модифицированный двухстадийный способ получения ауксетичного СВМПЭ [63,64] был положен в основу технологии производства ауксетичных нитей и волокон. При продавливании экструдата через фильеры диаметром около 0,55 мм были получены первые ауксетичные волокна на основе полипропилена [67].

2.3. Гранулированные материалы

Первые идеи о связи коэффициента ν с микроструктурой гранулированных материалов принадлежат самому Пуассону, считавшему, что все материалы состоят из случайно упакованных гладких сферических частиц, взаимодействующих вдоль направлений, соединяющих их центры. Им было получено, что для таких систем $\nu = 1/4$.

В реальных гранулированных материалах, к которым, в частности, относятся металлополимерные порошковые композиты, полученные методом спекания [68], контакт соседних частиц осуществляется в условиях трения. Таким образом, при взаимодействии возникают нормальные к плоскости контакта f_n и тангенциальные f_t (трение) усилия, показанные на рис. 10.

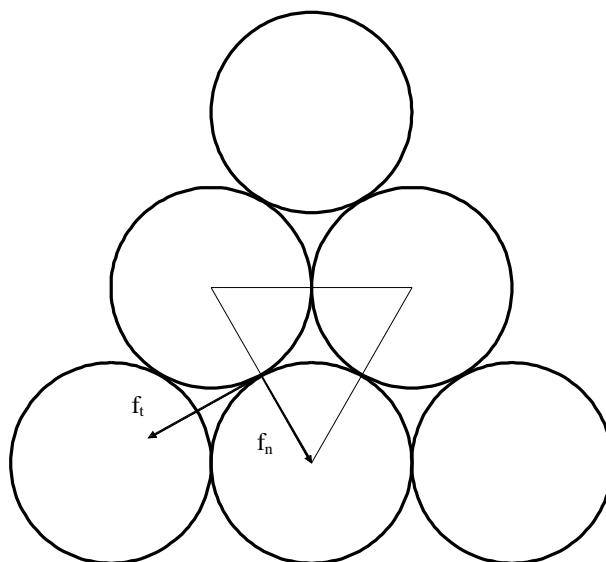


Рис.10. Схема взаимодействия частиц гранулированного материала.

В работе [69] силы f_n и f_t принимали пропорциональными нормальному D_n и относительному тангенциальному D_t перемещениям соответственно

$$f_n = k_n D_n, \quad f_t = k_t D_t \quad (2.1.),$$

где k_n и k_t - нормальная и тангенциальная жесткость контакта частиц соответственно.

Коэффициент Пуассона такой системы зависит от отношения тангенциальной и нормальной жесткостей $I = k_t/k_n$ и определяется следующими соотношениями:

в двумерном случае

$$n = (1-I)/(3+I) \quad (2.2.)$$

в трехмерном случае

$$n = (1-I)/(4+I) \quad (2.3.)$$

Можно заметить, что для гладких сфер без сопротивления сдвигу в контакте $I = 0$ и $n = 1/4$ [70, 71], что совпадает с результатами, полученными Пуассоном. Коэффициент Пуассона n принимает отрицательные значения в случаях, когда $\lambda > 1$, т.е. тангенциальная жесткость превышает нормальную. Данные результаты, полученные Л. Ротенбургом и А.А. Берлиным [69-71], позволяют понять, почему тела с $n < 0$ относительно редки. Действительно, почти все известные потенциалы взаимодействия атомов и молекул либо центральные, либо у них нормальная жесткость значительно превышает тангенциальную.

Далее в контексте изучаемого вопроса обратимся к упорядоченным структурам на примере кристаллических тел, включающим моно- и поликристаллы.

3. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ТЕЛА

Целесообразно выделить аксиально- и неаксиально-ауксетичные монокристаллы. Монокристаллы, в которых отрицательные значения ν проявляются вдоль кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$, назовем аксиально-ауксетичными. В неаксиально-ауксетичных монокристаллах отрицательные значения ν наблюдаются вдоль кристаллографических направлений, не совпадающих с $\langle 100 \rangle$ направлениями.

Среди ромбоэдрических фаз металлов аксиально-ауксетичные свойства найдены для монокристаллов мышьяка и висмута [72]. Для гексагональных плотноупакованных фаз металлов ауксетичные свойства обнаружены для цинка [73], кадмия и бериллия [74]. Гранецентрированные кубические (ГЦК) и объемноцентрированные кубические (ОЦК) фазы простых металлов обычно проявляют неаксиально-ауксетичные свойства [75 -77].

С целью упрощения и систематизации поиска кристаллических фаз, имеющих отрицательные значения ν хотя бы для одного из кристаллографических направлений, в [76] авторами был сделан вывод о том, что для кубических кристаллов, в которых выполняется условие

$$S_{11} + S_{12} - S_{44}/2 > 0, \quad (3.1.)$$

где S_{ij} – компоненты матрицы упругой податливости данного кристалла.

Позднее был предложен обобщенный критерий ауксетичного поведения кристаллов [78].

$$S_{11} + S_{33} + 2S_{13} - S_{44} > 0 \quad (3.2.)$$

Выполнение неравенства (3.2.) – необходимое и достаточное условие существования отрицательных значений ν для гексагональных и кубических кристаллических фаз, когда значения ν для $\langle 100 \rangle$ направлений кристалла положительны.

Анализируя уравнения для значений ν в произвольных направлениях гексагональных и кубических кристаллов, можно показать, что для кубической сингонии экстремальные значения ν обычно наблюдаются для $(110, 1\bar{1}0)$ и $(110, 001)$ направлений, что соответствует растяжению вдоль (110) плоскости кристалла в $(1\bar{1}0)$ и (001) поперечных направлениях соответственно [77, 78]:

$$\nu(110, 1\bar{1}0) = -(2C_{11}C_{44} - (C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})) / (2C_{11}C_{44} + (C_{11} + 2C_{12})); \quad (3.3.)$$

$$\nu(110, 001) = 4C_{12}C_{44} / (2C_{11}C_{44} + (C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})),$$

где C_{ij} - компоненты матрицы упругой жесткости кристалла.

На сегодняшний день нет достоверных сведений об аксиально-ауксетичном поведении монокристаллов металлов кубической сингонии. Выполненные в работе [78] расчеты по уравнениям (3.3.) на основе опубликованных в [79- 81] компонент тензора упругих податливостей для кристаллических решеток кубической сингонии показали, что аксиально-ауксетичное поведение является редким (либо вообще не существует) для многих классов кубических фаз. Анализ значений C_{ij} и S_{ij} для 32 кубических решеток металлов [80] показал, что в 14 случаях возможно неаксиально-ауксетичное поведение [78]. Для 20 фаз неорганических соединений со структурой граната и 48 со структурой квасцов не было найдено ни одного соединения, удовлетворяющего критериям (3.1, 3.2.).

Ауксетичное поведение также нехарактерно для монокристаллов с кристаллической решеткой типа алмаз-сульфид цинка. Расчеты показывают, что для данного типа решетки отрицательные значения $\nu(110, 1\bar{1}0)$ возможны в монокристаллах CdTe и HgTe [82], а также α -C₃N₄ [83], однако этому пока нет достоверного экспериментального подтверждения.

Тем не менее, кубические сплавы и интерметаллиды, реализующие плотнейшую упаковку, могут проявлять ауксетичные свойства. Анализ опубликованных в [79-81] значений C_{ij} и S_{ij} для 130 монокристаллов кубических сплавов и интерметаллических фаз показал, что около половины из них проявляют неаксиально-ауксетичное поведение, и не было обнаружено ни одного случая отрицательных значений ν для $\langle 100 \rangle$ направлений. Например, в [84] сообщалось, что в ОЦК кристаллах β -латуни наблюдались отрицательные значения ν , хотя в более поздних работах [85] это не подтвердилось.

Результаты исследований показывают, что для ОЦК и ГЦК неферромагнитных металлических фаз экспериментальные значения ν при растяжении вдоль плоскости (110) коррелируют с экспериментально определенными значениями работы выхода электронов W_F , причем зависимости $\nu(110, 1\bar{1}0)$ и $\nu(110, 001)$ от W_F для ОЦК и ГЦК металлов схожи.

В работах [78, 85] была также предложена модель, описывающая упомянутые соответствия и неплохо согласующаяся с экспериментом. Эта модель показала, что максимальные и минимальные значения ν для ОЦК и ГЦК кристаллических решеток равны -1 и +2 и 0 и +1/2 соответственно.

На примере двух ОЦК ячеек (рис. 11) можно показать геометрически, как в ОЦК решетке центральные силы ближайшего окружения приводят к отрицательным значениям и аномально большим положительным значениям ν .

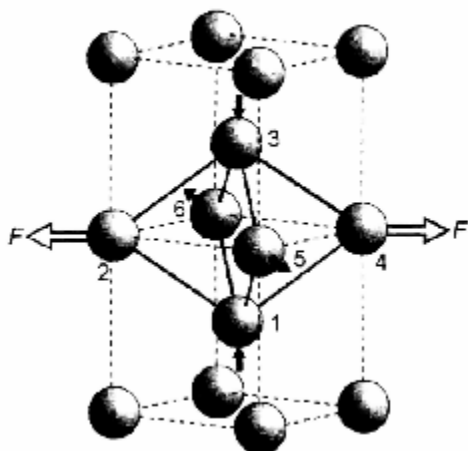


Рис. 11. Структурное происхождение аномальных значений коэффициента Пуассона для ОЦК кристалла с жесткими сферами. Белыми стрелками показано направление действия силы, черными – смещения атомов 1-6 в ответ на силу F , приложенную вдоль $\langle 110 \rangle$ направления [78].

Уменьшение острого угла в ромбе, образованном атомами 1–4 (см. рис. 11) – единственный способ растяжения кристалла в направлении $[110]$ приложенного

напряжения без увеличения ближайших соседствующих расстояний. При этом происходит увеличение межатомного расстояния 5–6, обуславливая отрицательные значения $\nu(110, 1\bar{1}0)$. В то же время расстояния между атомами 1 и 3 уменьшаются, обеспечивая положительные значения $\nu(110, 001)$. Иными словами, в ОЦК кристаллах существует плоскость, параллельная оси вытягивания и уменьшающая площадь во время растяжения.

Однако в случае ГЦК кристаллов учет только центральных сил приводит к противоречию с экспериментальными данными. Так, при изучении упругих свойств ГЦК монокристаллов никелевого сплава в [76] для $\langle 011 \rangle$ направления было получено отрицательное значение ν , равное $-0,07$. Имеются сведения о том, что ГЦК монокристаллы благородных газов (Ne, Ar, Xe) способны проявлять ауксетичные свойства [86]. Плотнейшая упаковка реализуется также в ГЦК монокристаллах фуллерита C_{60} [87], что дает перспективу получения отрицательных значений ν и для C_{60} - фаз. Однако значения C_{ij} , экспериментально определенные для C_{60} различными авторами, существенно отличаются (подробно эти методы описаны в работах [87,88]), поэтому расчеты $\nu(110, 1\bar{1}0)$, выполненные по уравнениям (3.3), не всегда приводят к отрицательным значениям ν .

Не только кристаллы металлов и сплавов способны проявлять ауксетичные свойства. Например, для более чем 10 полиморфных модификаций SiO_2 ауксетичное поведение первоначально было обнаружено в тетрагональных монокристаллах α -кристобалита [89,90]. Э. Алдерсон и К. Эванс для объяснения механизмов данного эффекта в α -кристобалите предложили упрощенную механическую модель, где структура кристалла представлена в виде связанных тетраэдров SiO_4 , одновременно вращающихся и изменяющихся в размерах при одноосном деформировании [91,92]. Впоследствии квантовомеханические расчеты Н. Кескара и Дж. Челиковского [93,94] показали, что помимо α -кристобалита, ауксетичные свойства способны проявлять ромбоэдрические кристаллы α -кварца при одноосных деформациях свыше 5%. Тем самым подтвердилось выдвигавшееся ранее в [95] предположение о возможности отрицательных значений эффективного коэффициента Пуассона ν_e в монокристаллах α -кварца.

В последнее время в работах [96- 98] была построена модельная система, состоящая из абсолютно жестких квадратов, соединенных в своих вершинах шарнирами или взаимодействующих через гармонический потенциал (см. рис 12). Такая конструкция a priori может проявлять отрицательный коэффициент Пуассона. Анализ деформирования такой микроскопической модельной системы [97,98] показал, что в случае жесткого закрепления частиц (отсутствия вращения вокруг центра масс) $\nu_e=1/3$. Тот же результат достигается, когда размер частиц стремится к нулю [98].

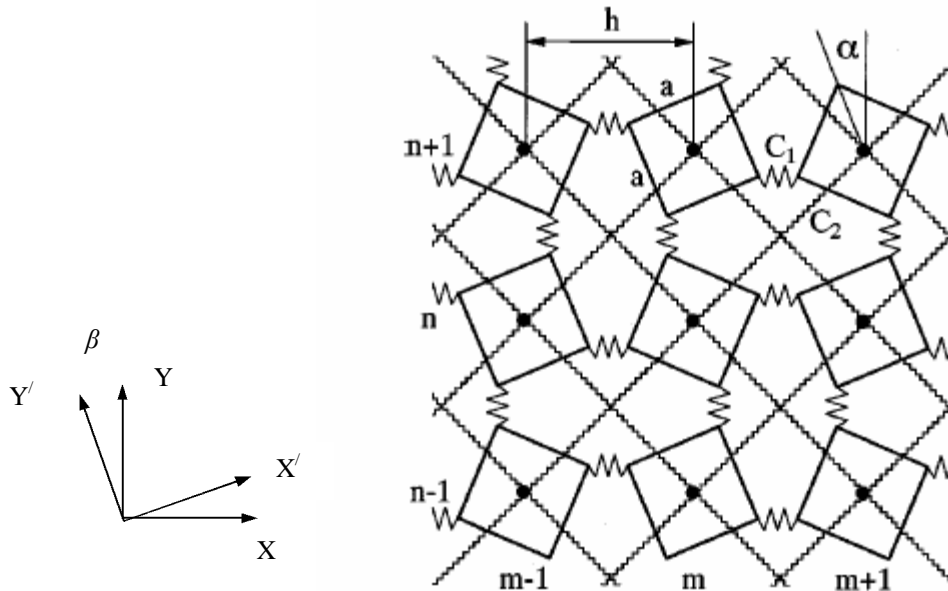


Рис.12. Модель структуры с отрицательным коэффициентом Пуассона, состоящая из вращающихся квадратов.

Достижение такой системой отрицательных значений n возможно при выполнении следующего критерия:

$$CC_1^2 \operatorname{tg}^2(2b) + 4CC_2^2 + 16C_1C_2(2C_2 - C_1)A^2 < 0, \quad (3.4.)$$

где C – потенциал, определяющий вращение частиц, C_1 – жесткость связи, соединяющей вершины частиц, C_2 – жесткость связи, соединяющей центры масс частиц, $A = \frac{\sqrt{2}}{2}a \sin \alpha$,

a – размер частиц, α – угол ориентации частиц, b – угол поворота системы координат (см. рис. 12). Анализ критерия (3.4.) позволяет заключить, что проявление ауксетичных свойств в такой системе возможно только при наличии вращательных степеней свободы, что согласуется с результатами анализа схожей макроскопической модели (рис. 9) [66].

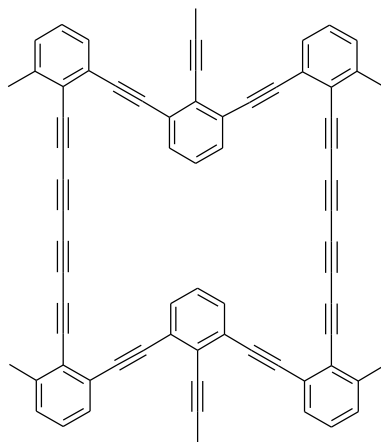
В заключение раздела упомянем случай с поликристаллическими телами. Результаты расчетов предельных значений n в поликристаллах, выполненных П. Теокарисом [99] для ГЦК и гексагональных плотноупакованных ячеек показали, что предельное значение n составляет 0,33. Действительно, для большинства поликристаллических образцов $n=1/3$. Однако в работе [99] расчеты выполнялись для неауксетичных монокристаллических компонентов. Расчеты n_e для квазиизотропных поликристаллических агрегатов α -кристаллита с использованием усреднений Фойгта (Voight) и Рейсса (Reuss) [79] дают значения $-0,13$ и $-0,19$ соответственно [89].

4. МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ (МОЛЕКУЛЯРНЫЙ) УРОВЕНЬ ОРГАНИЗАЦИИ ЭФФЕКТА

4.1. Ауксетичные структуры на молекулярном уровне

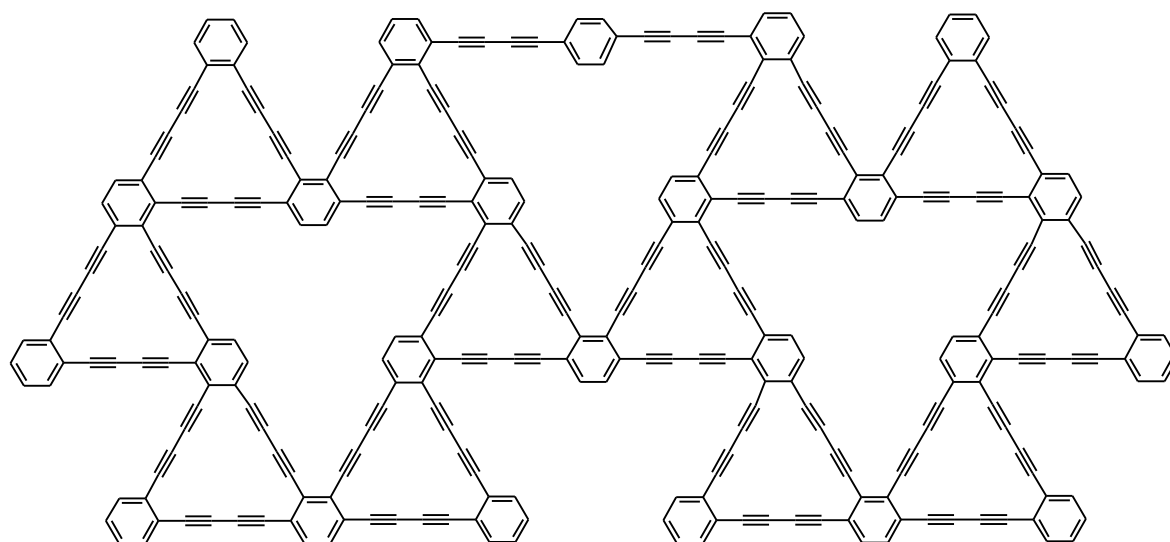
Реализация эффекта отрицательного коэффициента Пуассона на молекулярном уровне представляет особое научно-практическое значение, т.к. это позволит радикально повысить гомогенность, избежать дефектности структуры и обеспечения высокой адгезии компонентов при изготовлении композиционных материалов [100]. Простейший способ реализации данного эффекта на уровне молекул и

макромолекул– перенесение принципа структурно-механического сочетания жестких и податливых элементов, реализованного на макро– [6,7] и мезоскопическом [24,42-44] уровнях в композитных материалах и пенопластах (см. рис.7а) на молекулярный уровень. Так, методами молекулярной механики (учитывая поле валентных сил) было показано [101], что отрицательные значения ν могут наблюдаться в полимере, фрагмент макромолекулы которого имеет вид



Причем, меняя число "продольных" и "поперечных" тройных связей от одного до трех, возможно варьировать и отрицательные значения ν .

Позже в работе [102] было показано, что такими свойствами может обладать олигомер следующего строения:



Здесь также возможно управление величиной ν путем изменения числа тройных связей.

К сожалению, синтез таких вещества представляет весьма непростую задачу. К тому же данные структуры являются модельными, т.к. упругие свойства молекул в большинстве случаев моделировались в 2D постановке. Попытка заменить тройные связи на двойные в таких макромоллекулах на несколько порядков усложняет задачу расчета ν_{yx} и ν_{xy} , т.к. структуры перестанут быть плоскими. В реальном синтетическом материале часть тройных связей подвергнется окислению, структура молекулы будет искажена, и мы не сможем достичь желаемого эффекта. Кроме того, на упругие свойства будущего материала будет существенно влиять способ «укладки» молекул.

Расчеты Р. Баугмана и Д. Галвао [103] показали возможность получения отрицательных значений ν в некоторых направлениях для углеродных кристаллических структур типа цис- и транс-полидиацетилена $(-C=C-C=C-)_n$. Вероятно, одна из таких структур и присутствовала в ауксетичном пиролитическом графите, полученным А. Гарбером в 1963 г. [5].

Данный эффект может проявляться и в нематических жидких кристаллах, у которых оси молекул ориентированы параллельно друг другу. Если общую структуру нематической фазы представить в виде жестких стержней, соединенных упругими нитями (рис. 13), то для реализации отрицательных значений ν при растяжении необходимо наличие в полимере определенного свободного объема.

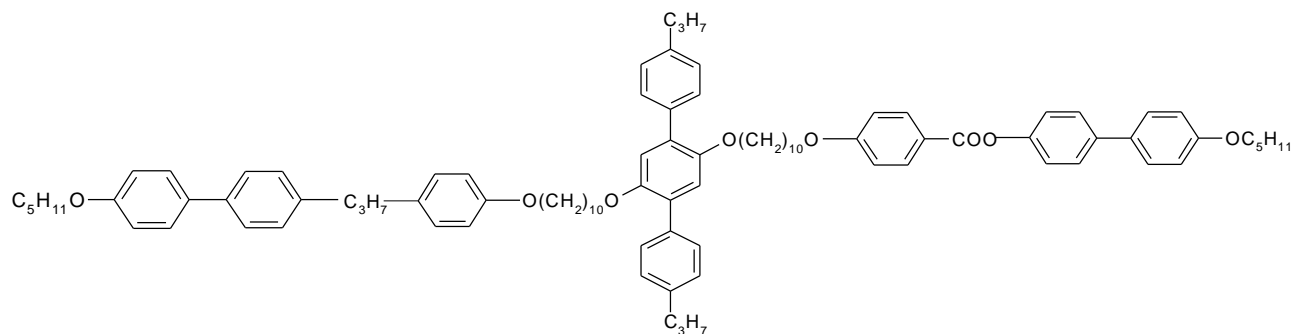


Рис. 13. Механическая модель деформационного поведения нематического жидкокристаллического ауксетика.

Поскольку параметр ν связан с решеточным параметром Грюнайзена и флуктуационным свободным объемом, то, как было показано в [104], полимеры с более интенсивным межмолекулярным взаимодействием при прочих равных условиях должны иметь меньшие значения ν . При фиксированном числе полимерных цепей в единице объема для достижения минимальных значений ν необходимо увеличить расстояние между взаимодействующими цепями [105]. С этой целью было предложено к центру молекулы жидкого кристалла "присоединить" объемный заместитель [105,106]. При этом для реализации ауксетичного поведения должны соблюдаться следующие требования:

$$\begin{aligned} d_r/2 + 2d_v < L_r/2 + d_v \\ L_r > d_r + 2d_v \end{aligned} \quad (4.1.)$$

где L_r и d_r – длина и диаметр присоединенной группы соответственно, а d_v – ван-дер-ваальсовское расстояние, соответствующее плотнейшей упаковке, которое обычно составляет 4 Å. Т.к. диаметр заместителя составляет ~5 Å, то минимальная длина поперечно присоединенного заместителя L_r для ауксетичного полимера должна составлять $L_r > 13$ Å. Данные результаты были подтверждены экспериментально путем оценки межцепного расстояния методом рассеяния рентгеновских лучей на тримере следующего строения: [106]



Альтернативный путь реализации данной аномалии на микроскопическом уровне – реализация принципа сочетания жестких и податливых элементов в материале путем минимизации размеров последних [107]. С использованием метода топологической оптимизации [108] в работе [109] была подобрана такая геометрическая конфигурация стержневой конструкции, изображенной на рис. 7б, обеспечивающая $\nu = -0,8$. Затем на $\langle 100 \rangle$ поверхности кремния был нанесен слой полимера толщиной 6 микрон, на основе которого затем путем травления с применением лазера была получена искомая

конструкция, 8 x 20 элементов размером 50 микрон каждый. Экспериментально определенное среднее значение ν такой мезоконструкции при 1,6% растяжении составило $-0,92 \pm 13\%$ [109], что открывает новые перспективы создания и использования таких ауксетичных материалов в микроэлектромеханических системах.

4.2. Термодинамически стабильные изотропные молекулярные фазы с отрицательным коэффициентом Пуассона

Иной подход к созданию ауксетичных систем был разработан Войцеховским с сотрудниками [11,110–117]. Эти работы касаются поиска „ауксетичных молекул”, которые могут формировать термодинамически стабильные фазы. Эта идея базируется на том факте, что, за некоторым исключением (например, фазовые переходы), при данных термодинамических условиях и потенциале внутримолекулярного взаимодействия только одна фаза может быть стабильной. Следовательно, структура термодинамически стабильной фазы определяется исключительно термодинамическими условиями и потенциалом внутримолекулярного взаимодействия [112,117]. Как следствие, упругие свойства и, в частности, коэффициент Пуассона любой структуры, находящейся при данных условиях в состоянии равновесия, зависят только от потенциала внутримолекулярного взаимодействия. Поэтому уместен вопрос: возможно ли „сконструировать” молекулу (или молекулы), формирующие термодинамически стабильные ауксетичные фазы?

В двумерном случае еще в 1987 г. была предложена и рассчитана модель „молекулы” из шести атомов, центры которых размещены на вершинах правильного шестиугольника [11] (рис.14а); отношение длины стороны шестиугольника к диаметру атомов определяет параметр анизотропии частиц.

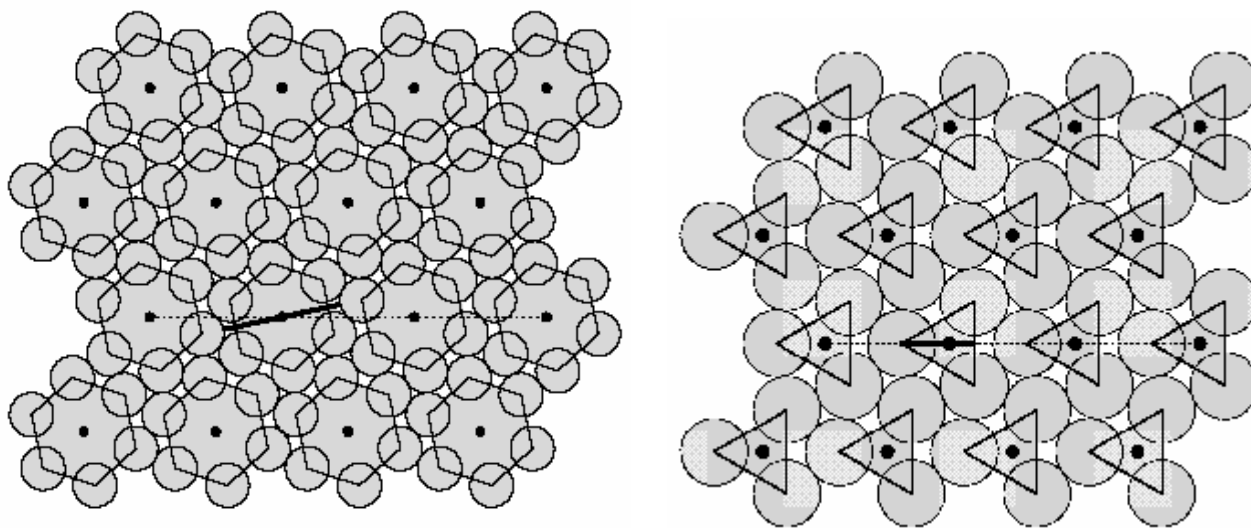


Рис. 14. Структуры с отрицательным коэффициентом Пуассона, состоящие из циклических гексамеров (а) и тримеров (б) с плотнейшей упаковкой.

Для сильно анизотропных частиц такая фаза проявляла отрицательный коэффициент Пуассона независимо от направления, т.е. была изотропна и термодинамически стабильна в диапазоне высоких плотностей упаковки частиц [110,111]. Такая структура имеет ось симметрии шестого порядка и центр инверсии. Поскольку оси гексамера наклонены в соответствии с осями кристалла, структура не проявляет зеркальной симметрии, т.е. является хиральной (рис.14а).

Упруго изотропные нехиральные кристаллические ауксетичные фазы в двух измерениях могут образовывать и циклические тримеры, изображенные на рис. 14б

[112,116]. Как и в случае циклических гексамеров, центры дисков расположены в вершинах правильного треугольника, а отношение длины стороны треугольника к диаметру атомов определяет параметр анизотропии частиц. Данная структура проявляет зеркальную симметрию, т.е. не является хиральной [114], но не имеет центра инверсии. Выбор данной модели основан на том факте, что для формирования двумерной периодической упруго изотропной структуры достаточным условием является наличие оси симметрии третьего порядка [114]. На рис. 15 приведена зависимость коэффициента Пуассона такой структуры от степени анизотропии при статических условиях (т.е. при нулевой температуре), полученная для межатомных взаимодействий, происходящих по обратному степенному закону ($E \propto (r/r_0)^{-n}$) (чистое отталкивание).

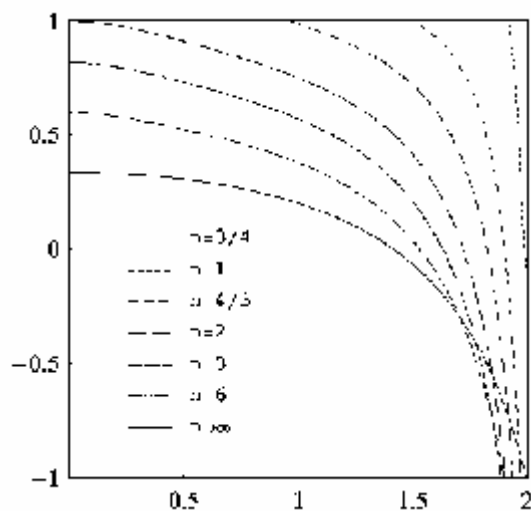


Рис. 15. Зависимость коэффициента Пуассона от степени анизотропии тримеров для межатомных взаимодействий, происходящих по обратному степенному закону ($E \propto (r/r_0)^{-n}$) при варьировании n .

Из графика видно, что ν принимает отрицательные значения при большой степени анизотропии частиц. Как показывают аналитические расчеты и результаты компьютерного моделирования, данная структура стабильна в некотором диапазоне высоких плотностей упаковки частиц [114,116].

Отметим, что отрицательные значения ν для гексамерных и тримерных фаз обусловлены только потенциалом внутримолекулярного взаимодействия, в отличие от большинства других случаев описанных в разделах 2-4, когда изучаемый эффект обусловлен геометрическими особенностями структуры материала и потенциалом внутримолекулярного взаимодействия.

Изучение структур, состоящих из шестиатомных и трехатомных молекул, представляет не только сугубо научный, но и практический интерес, поскольку такие молекулы могут образовывать ауксетичные хирально- и нехирально-симметричные структуры в трехмерном случае [112].

Отметим, что дизайн ауксетичных молекул в трехмерном случае представляет собой намного более сложную задачу, чем в двумерном. Это обусловлено тем, что, в отличие от двумерного случая, где для формирования периодической изотропной решетки достаточно наличия оси симметрии третьего порядка, в трехмерном случае не существует такой симметрии решетки, которая обеспечивает упругую изотропию. Можно придумать модельные частицы, и даже получить реальные частицы (например SiO_2) для которых существуют стабильные структуры со *средним* отрицательным ν , как, например, для α -квистобалита [89-93]. Однако молекулы, способные формировать ауксетичные упруго изотропные фазы в трех измерениях, в литературе пока не описаны. Тем не менее, растущие возможности современной химии делают данное направление перспективным.

5. Природные и биологические объекты

Хотя в большинстве монографий по механике сообщается, что ауксетичные материалы не встречаются в природе, проявления ауксетичного поведения в природных объектах отмечены в био- и геобъектах. Например, некоторые ауксеичными монокристаллы (α -кристобалит и пирит), описанные в разделе 3.1, являются естественными минералами.

Расчеты коэффициентов Пуассона на основе экспериментально определенных упругих модулей для сильно анизотропной древесины березы и хвойных пород, показали [118], что при растяжении таких материалов по направлению 45° к линии укладки волокон ν принимает отрицательные значения. Для древесины сосны этому было получено экспериментальное подтверждение [118].

Имеются сообщения [119], что отрицательные значения ν были измерены в некоторых образцах гранитных пород, содержащих микротрещины. Кроме того, данная аномалия наблюдалась для некоторых грунтов, например, в пористых песчаниках [120].

Расчеты показывают, что ауксетичное поведение возможно и для пористых биотканей, представителями которых являются некоторые трубчатые кости человека [121,122].

Т.к. многие цеолиты имеют схожую структуру с кристаллами α -кристобалита, представляется уместным рассмотреть возможность ауксетичного поведения в природных цеолитах. Для этого в работе [123] были проведены модельные расчеты коэффициента Пуассона некоторых алюмосиликатов и алюмофосфатов с использованием метода молекулярного моделирования. Результаты расчетов показали возможность существования отрицательных значений ν для монокристаллических образцов $Al_2Si_2O_8$, $Al_{16}Si_{24}O_{80}$ вдоль плоскости (001), а также $Al_{36}P_{36}O_{144}$ вдоль плоскости (100). Кроме того, отрицательные значения ν возможны и для поликристаллических агрегатов данных соединений [123].

Экзотическим примером ауксетиков являются ОЦК агломераты вирусов, представляющих особый класс коллоидных кристаллов. Примером служит почти сферический (диаметром $\sim 330 \text{ \AA}$) вирус помидорной килы, состоящий из 180 белковых глобул, собранных на икосаэдрической поверхности, окружая отдельную часть РНК [85]. Другими экзотическими представителями ауксетиков являются эритроциты, где определяющую роль при деформировании играет конформация внешнего белкового скелета [124]. Подробнее механизм упругого поведения таких мембранных структур будет рассмотрен в разделе 6.4.

6. СИСТЕМЫ В ОСОБЫХ УСЛОВИЯХ

6.1. Системы вблизи фазовых переходов

К данной категории относятся n -компонентные системы, в которых проявление отрицательных значений ν обусловлено не структурно-механическими особенностями строения материалов, а протекающих в них физико-химическими взаимодействиями и/или является следствием фазовых переходов.

Одними из представителей данного класса являются термочувствительные гидрогели поли- N -изопропилакриламида (НИПА). В узком температурном диапазоне ($33-34^\circ\text{C}$) гель коллапсирует, выбрасывая воду и сильно сжимаясь в объеме. Считается, что фазовое разделение при повышении температуры обусловлено конформационным переходом из рыхлой глобулы в компактный клубок [125], где основную роль играют гидрофобные взаимодействия. Однако исследования С. Хиротсу [126,127] показали, что за время фазового перехода ν уменьшается, принимая отрицательные значения, а затем резко возрастает до $+0,3$; причем скачок значений ν в область отрицательных значений

происходит в температурном диапазоне 33,6–33,8°C. Дальнейшие эксперименты показали, что описанные выше фазовые переходы приводят к отрицательным значениям ν и в гидрогелях сополимеров НИПА и акриловой кислоты, и в гелях сополимеров акриламида с акриловой кислотой.

Похожее изменение ν наблюдалось в кристаллах кварца [4,128] при высоких температурах. В диапазоне температур 525–580 °C во время фазового перехода *a*-кварц → *b*-кварц наблюдалось монотонное уменьшение значений ν от +0,2 до –0,4 с последующим возвращением в область тривиальных положительных значений.

Не менее интересные результаты наблюдались при изучении упругих свойств кристаллов твердых растворов халькогенидов редкоземельных элементов. В работе [129] методом отражения ультразвуковых волн с перекрытием были измерены отрицательные значения C_{12} в монокристаллах $Tm_{0,99}Se$, $TmSe_{0,32}Te_{0,68}$ и $Sm_{0,75}Y_{0,25}S$. Как следует из уравнений (7) для кубических фаз отрицательным значениям C_{12} соответствуют отрицательные значения ν . В системе $Sm_{1-x}Y_xS$ было обнаружено [130], что при критической концентрации иттрия $x_{кр}=0,15$ происходит валентный переход, а коэффициент Пуассона в направлении усилия, приложенного вдоль любой оси симметрии, стремится к –1. Во время валентного перехода $K \rightarrow 0$, $C_{11} \rightarrow 2C_{12}$, поэтому, исходя из требований стабильности кристалла, C_{12} принимает отрицательные значения, и, как следствие, $\nu \rightarrow -1$. Позже в работе [131] были измерены отрицательные значения C_{12} методом бриллюэновского рассеяния в твердых растворах $Sm_xLa_{1-x}S$ при $x = 0,65, 0,75, 0,90$. Подробнее механизм влияния имплантированных в SmS трехвалентных ионов Y , La и Tm на упругие свойства получаемых твердых растворов рассмотрен в работе [132].

Далее в рамках данного вопроса перейдем к рассмотрению модельных систем, описывающих подобные аномалии.

6.2. Перколяционные системы вблизи порога протекания

Для описания упругих свойств неупорядоченных систем с хаотической структурой, к которым относятся в частности, композиты, а также фазовых переходов, в настоящее время широко используются перколяционные модели [133–135]. Исследования упругих свойств неоднородных сред с большим различием свойств компонентов проводились в большинстве своем численными методами на перколяционных решетках, например, переходы несвязного множества связей или узлов в связанное множество и наоборот [133,134]. Некоторые конфигурации связей могут иметь отрицательные значения ν [136]. Если такие конфигурации будут вносить определяющий вклад в макроскопические свойства системы, то это приведет к тому, что ν системы примет отрицательные значения.

Усреднение локальных упругих свойств перколяционных (фрактальных) систем проводится не только с применением метода фрактальной геометрии и метода ренормгрупповых преобразований [136–140]

Численные исследования [138] для плоских упругих хаотических перколяционных сеток показали, что если их линейный размер $L < 0,2\xi$, то ν системы отрицательный, а если $0,2L > \xi$, то ν положителен. Здесь ξ – длина корреляции. В [138] также было обнаружено, что при $L/\xi \rightarrow \infty$ параметр ν принимает предельное значение $0,08 \pm 0,04$ и не зависит от соотношения локальных упругих характеристик; при $L/\xi \rightarrow 0$ имеем $\nu = -1/3$; а $L/\xi = 5$ соответствует $\nu = 0$.

Исследования перколяционных решеток [137–141] показали, что вблизи порога протекания ν перколяционной системы не зависит от свойств исходных фаз неоднородной среды и для кубической решетки в пороге протекания равен 0,2.

С целью установления связи макроскопических упругих характеристик среды со структурой материала вблизи порога протекания С. Арбаби и М. Сахими [139] была постулирована следующая зависимость:

$$\mu / K = Z/8 , \quad (6.1.)$$

где Z - координационное число перколяционной решетки

Для d -мерной изотропной среды формула (1) может быть переписана следующим образом [25,142]:

$$v = (dK - 2\mu) / (d(d-1)K + 2\mu) , \quad (6.2.)$$

где d - интегральная размерность пространства

Соответственно, подставив 6.1. в 6.2, после преобразований получим:

$$v = \frac{d - Z/4}{d(d-1) + Z/4} \quad (6.3.)$$

Таким образом, анализ формулы (12) предполагает, что во фрактальных средах вблизи порога протекания коэффициент Пуассона зависит от координационного числа перколяционной решетки. При $Z < 4d$ коэффициент Пуассона должен быть положительным, при $Z = 4d$ равен нулю и при $Z > 4d$ отрицательным.

6.3. Изотропно растянутые системы

В работе [142] были описаны некоторые модельные системы, стабильные при изотропном растяжении («отрицательном давлении», т.е. в случае приложенного внешнего напряжения $S_{ij} = -pd_{ij}$, где $p < 0$ (здесь d_{ij} -функция Кронекера). Известно, что свободная энергия состоит из двух частей: энергетической и энтропийной [143].

Рассмотрим случай, когда энтропийная составляющая не влияет на упругие свойства. Представим d -мерную изотропную решетку с гармоническим потенциалом взаимодействия между узлами. При однородном растяжении/сжатии для рассматриваемой системы упругая часть свободной энергии запишется в виде:

$$DF = (k/2)(b - b_0)^2 , \quad (6.4.)$$

где k - константа, b - линейное расстояние, которое при отсутствии внешнего напряжения в состоянии равновесия равно b_0 .

Было показано, что для такой системы выражения для коэффициента Пуассона (1 и 11) можно записать в следующем виде [142]:

$$n = \frac{dK + 4p}{(d-1)dK - 4p} . \quad (6.5.)$$

Исходя из требований стабильности (т.е. K и μ положительны) достижение отрицательных значений v возможно при выполнении следующего неравенства (что соответствует $p < 0$):

$$\frac{d+3}{d+2} b_0 < b < \frac{d-1}{d-2} b_0 . \quad (6.6.)$$

Рассмотрим противоположный предельный случай, когда свободная энергия системы определяется только энтропийной составляющей. Примером такой системы является «связанное твердое тело» (tethered solid). Методология и особенности данной модели подробно рассмотрены в работах Я. Кантора, М. Кардара и Д. Нельсона [144,145]. В таком теле центры взаимодействующих частиц находятся на расстоянии $r_{\min} \leq r \leq r_{\max}$, причем потенциал взаимодействия абсолютно твердых частиц $u(r) = 0$ для $r_{\min} \leq r \leq r_{\max}$ и $u(r) = \infty$ для всех других r . В частности, в рамках этой модели возможно описание деформационного поведения некоторых полимерных сеток и мембран, рассматриваемых ниже. Но в отличие от гармонической системы, уравнение состояния для «связанного твердого тела» может решено аналитически лишь для $d=1$ [145]. Приблизительные вычисления для $d > 1$ можно произвести в рамках теории свободного объема, дающей хорошие корреляции для твердых взаимодействий [115]. Свободную энергию для сильно растянутой системы (при $p < 0$) можно записать [142]:

$$\Delta F = -d \log (1 - (V/V_{max})^{1/d}), \quad (6.7.)$$

где V —объем системы, а V_{max} —ее максимально возможный объем.

Коэффициент Пуассона такой системы будет отрицательным при следующих условиях [142]:

$$\frac{d-1}{d} < \left(\frac{V}{V_{max}} \right)^{1/d} < \frac{d+3}{d+4} \quad (6.8.)$$

Данные результаты были подтверждены путем компьютерного моделирования методом Монте-Карло нескольких «связанных» (tethered) систем [146].

Естественно, что в реальных системах и упругая, и энтропийная составляющие свободной энергии ненулевые. Простейшим примером является известный потенциал Ленарда-Джонса $u(r)=(A/r)^{12}+(B/r)^6$. Проведенные в работе [147] расчеты для таких модельных систем показали, что существует такой диапазон плотности и температуры, в котором ν будет принимать отрицательные значения, тем самым подтверждая возможность существования ауксетичного поведения в реальных модельных системах.

6.4. Полимерные сетки и мембраны

В заключение обзора следует упомянуть про ауксетичные полимерные сетки и мембраны.

В 1992 г. Г. Вей предложил модель структуры макроскопически изотропной полимерной сетки, где элементарное звено моделировалось жестким стержнем. Для расчета эффективных упругих свойств сетки в качестве структурного элемента была выбрана конструкция, составленная из трех стержней разной длины, соединенных в одной точке, в двумерном случае и четырех стержней в трехмерном [148]. Путем решения системы уравнений, связывающих усилия и смещения стержней с учетом пространственной аперидичности структуры, им была показана возможность получения отрицательных ν_e при варьировании образующих углов и длин стержней модели [148,149].

Результаты моделирования упругих свойств двумерных полимерных сеток и мембран показали, что для «связанных» систем, где имеется дальний порядок в направлении параллельном и очень большие флуктуации в направлении, перпендикулярном плоскости, при растяжении проявляются ауксетичные свойства. [150]. Этот эффект можно легко объяснить на простом примере: возьмем кусок скомканной бумаги и приложим растягивающую нагрузку на концах; в перпендикулярном направлении это непременно вызовет увеличение размеров [151,152].

7. ПРИЛОЖЕНИЯ

Вопросу применения ауксетиков уделено немало внимания в литературе, поэтому здесь будут рассмотрены лишь некоторые области их возможного применения. Подробнее этот вопрос обсужден в работах [119,153].

Актуальность исследования ауксетичных материалов мотивируется возможностью получения ряда ценных деформационно-прочностных характеристик материалов и изделий. В условиях стесненного деформирования ауксетики позволяют повысить несущую способность фрикционных соединений, что делает их наиболее предпочтительными для использования в крепежных изделиях в качестве «интеллектуальных» фиксаторов и заклепок, которые при наложении нагрузки плотнее прилегают к материалу, увеличивая несущую нагрузку соединения (рис. 16) [154-156]. Так, в композите, армированном ауксетичными волокнами, значительно повышается адгезионная прочность [13], что делает такие композиционные материалы перспективными для применения в ударо- и энергопоглощающих конструкциях [157], а также в средствах защиты (шлемы, щитки, наколенники и т.д.) [158].

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования в работе [159] показали возможность использования ауксетичного ПТФЭ в качестве протезов для крупных кровеносных сосудов. Кроме того, ауксетичные пороматериалы могут найти еще одно применение в медицине: в качестве подушек и прокладок для лежачих больных, позволяя подолгу избежать «пролежней» [160]. Недавно было показано применение пористых ауксетиков в качестве фильтров и сит [161]. При растяжении размер пор возрастает, позволяя проходить более крупным частицам; тем самым регулируется размерная селективность фильтра. Ауксетичные кристаллы могут применяться в пьезоэлектрических устройствах, усиливая отклик пьезоэлектрика, помещенного между двумя ауксетичными электродами, на прилагаемую нагрузку [78].

Эксперименты по индентированию ауксетичного пенополиуретана [162, 163], СВМПЭ [164] и губчатой меди [165] показали увеличение предела текучести для ауксетичного материала по сравнению с неауксетичным при одинаковых значениях пористости и кажущейся плотности. Для СВМПЭ с $\nu = -0,8$ при нагрузке на индентор до 100 Н энергия сопротивления вдавлению возрастала до 8 раз по сравнению с обычным пористым полиэтиленом с $\nu \sim 0$ [164]. Это открывает новые перспективы использования ауксетиков в качестве промежуточного слоя в сэндвичевых структурах при статической [166] и динамической [167, 168] нагрузках.

Как известно, акустические свойства материала определяются отношением скоростей распространения продольных v_l и поперечных v_t волн, зависящем от коэффициента Пуассона [169]:

$$v_l / v_t = \sqrt{(1 - 2\nu) / 2(1 - \nu)} .$$

Если для обычных изотропных материалов v_l / v_t не превышает $1/\sqrt{2}$, то в ауксетичных материалах оно достигает $\sqrt{3}/2$ [170, 171]. Это объясняет тот факт, что в пороматериалах с $\nu < 0$ коэффициент звукопоглощения и модуль потерь выше по сравнению с обычными поропластами при одинаковых значениях пористости и плотности [171-173]. Так, например, для ауксетичного СВМПЭ коэффициент поглощения ультразвука достигал 47 дБ/см, что в 1,5 раза выше, чем для обычного пенополиэтилена.

ВЫВОДЫ

В рамках предложенной классификации структурированы сведения о материалах, демонстрирующих отрицательный коэффициент Пуассона (ауксетиках). Описаны механизмы реализации ауксетичного деформационного поведения на макро-, мезо- и микроскопическом структурных уровнях.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект T00-M-020) и Польского комитета по научным исследованиям (KBN, проект 4T11F01023).

Авторы выражают благодарность Д.А. Черноусу (Институт механики металлополимерных систем академии наук Беларуси) за полезные замечания, высказанные при работе над статьей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теория упругости. М., Наука, 1965, 204 с.
2. Love A.E.H. A treatise on the mathematical theory of elasticity, 4th ed. Dover, NY, 1944.
3. Bettenbouche N., Saunders G. A., Lambson E.F., Hönle W. The dependence of the elastic stiffness moduli and the Poisson ratio of natural iron pyrites FeS₂ upon pressure and temperature. J. Phys. D, 1989, v. 22, pp. 670-675.

4. Зубов В.Г., Фирсова М.М. Об особенностях упругого поведения кварца в области a - b перехода. Кристаллография, 1962, т.7, № 3, с. 469-471.
5. Garber A.M. Pyrolytic materials for thermal protection systems. Aerospace Engng., 1963, v. 22, pp.126-137.
6. Clark S.K. The plane elastic characteristics of cord-rubber laminates. Textile Res. J., 1963, v. 33, pp. 295-313.
7. Акасака Т. Эластичные композиты. / Тканые конструкционные композиты / Пер с англ. под ред. Т.-В. Чу и Ф. Ко. М., Мир, 1991, 432 с.
8. Поперека М.Я., Балагуров В.Г. Ферромагнитные пленки с отрицательным коэффициентом Пуассона. Физика твердого тела, 1969, т. 11, № 12, с. 3508-3513.
9. Almgren R. F. An isotropic three-dimensional structure with Poisson's ratio. J. of Elasticity, 1985, v. 15, pp. 427-430.
10. Колпаков А.Г. К определению усредненных характеристик упругих каркасов. Прикладная математика и механика, 1985, т. 99, вып. 6, с. 969-977.
11. Wojciechowski K.W. Constant thermodynamic tension Monte-Carlo studies of elastic properties of a two-dimensional system of hard cyclic hexamers. Molecular Physics., 1987, v. 61, № 5, pp. 1247-1258.
12. Lakes R. Foam structure with a negative Poisson's ratio. Science, 1987, v. 235, pp. 1038-1040.
13. Evans K.E. Auxetic polymers: a new range of materials. Endeavour, New series, 1991, № 4, pp.170-174.
14. Wei G., Edwards S.F. Auxeticity windows for composites. Physica A., 1998, v.258, pp. 5-10.
15. Wei G., Edwards S.F. Effective elastic properties of composites of ellipsoids (II). Nearly disc- and needle-like inclusions. Physica A, 1999, v. 264, pp. 404-423.
16. Wei G., Edwards S.F. Poisson's ratio in composites of auxetics. Phys. Rev. E., 1998, v. 58, № 5b, pp.6173-6181.
17. Шилько С.В., Черноус Д.А., Конек Д.А., Бодрунов Н.Н. Ауксетичные материалы на полимерной основе: расчетно-экспериментальное определение деформационных характеристик. Поликом-2000. Тез. междунар. конф., Гомель, 11–13 сентября 2000 г., Гомель, 2000, с. 17-18.
18. Конёк Д.А., Бодрунов Н.Н., Черноус Д.А. Армированные композиционные материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона. Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования: Тез. докл. Гом. рег. конф. мол. ученых, Гомель, 30-31 октября 2001 / Гомель, 2001, с. 70-72.
19. Herakovich C.T. Composite laminates with negative through-the-thickness Poisson ratio. J. Composite Materials, 1985, v.18, № 5, pp. 445-455.
20. Геракович К. Кромочные эффекты в слоистых композитах / Прикладная механика композитов / Под ред. Ю.М. Тарнопольского. М., Мир, 1989, с. 295-341.
21. Miki M. Morotsu Y. The peculiar behavior of the Poisson's ratio of laminated fibrous composites. JSME Int. J., 1989, v. 32, pp. 67-72
22. Hine P.J., Duckett R.A., Ward I.M. Negative Poisson ratio in angle-ply laminates. J. Mater. Sci. Let., 1997, v.16, № 7, pp. 541-544.
23. Композиционные материалы: В 8 т. Пер с англ. / Под ред. Л. Браутмана, Р. Крока., Т. 7, М., Машиностроение, 1978, 346 с.
24. Milton G.W. Composite materials with Poisson's ratios close to -1 . J. Mech. Phys. Solids, 1992, v. 40, pp. 1105-1137.
25. Milton G.W. Cherkav A.V. Which elasticity tensors are realizable? J. Engng. Mater. and Techn., 1995, v. 117, pp. 483-493.

26. Theocaris P.S., Stavroulakis G.E., Panagiotopoulos P.D. Negative Poisson's ratios in composites with star-shaped inclusions: a numerical homogenization approach. *Arch. Appl. Mech.*, 1997, v. 67, pp. 274-286.
27. Theocaris P.S., Stavroulakis G.E. The homogenization method for the study of variation of Poisson's ratio in fiber composites. *Arch. Appl. Mech.*, 1998, v. 68, № 4, pp. 281-295.
28. Колупаев Б.С., Липатов Ю.С., Никитчук В.И., Бордюк Н.А., Волошин О.М. Исследование композитных материалов с отрицательным коэффициентом Пуассона. *Инж.-физ. журнал*, 1996, т. 67, № 5, с. 726-733.
29. Патент США № 4668557, МКИ В 32 В 003/10. Polyhedron cell structure and method of making same/ Lakes R.S.– опубл. 26.05.1987.
30. Friis E.A., Lakes R.S., Park. J.B. Negative Poisson's ratio polymeric and metallic materials. *J. Mater. Sci.*, 1988, v. 23, pp. 4406-4414.
31. Brandel B., Lakes R.S. Negative Poisson's ratio polyethylene foams. *J. Mater. Sci.*, 2001, v. 36, pp. 5885-5893.
32. Пат. заявка а20001168 ВУ, МПК⁷ В29С 00/10. Способ получения материала с отрицательным коэффициентом Пуассона и устройство для его осуществления/ Шилько С.В., Бодрунов Н.Н., Конёк Д.А. – Заявл. 27.12.2000; Опубл. 30.04.2002. *Афіц. бюлетэнь / Дзярж. пат. ведамства Рэсп. Беларусь*, 2002, № 2, с. 27-28.
33. Chan N., Evans K.E. Microscopic examination of the microstructure and deformation of conventional and auxetic foams. *J. Mater. Sci.*, 1997, v. 32, pp. 5725-5736.
34. Weaire D., Fortes M.A. Stress and strain in liquid and solid foams. *Advances in Physics*, 1994, v. 43, № 6, pp. 685-738.
35. Черноус Д.А., Петроковец Е.М., Конёк Д.А., Шилько С.В. Методы расчета механических характеристик пороматериалов малой плотности. *Механика композ. матер. и констр.*, 2001, т. 7, № 4, с. 533-545.
36. Choi J.B., Lakes R.S. Nonlinear analysis of the Poisson's ratio of negative Poisson's ratio foams. *J. Composite Materials*, 1995, v.29, № 1, pp. 113-128.
37. Choi J.B., Lakes R.S. Nonlinear properties of polymer cellular materials with a negative Poisson's ratio. *J. Mater. Sci.*, 1992, v. 27, pp. 4678-4684.
38. Choi J.B., Lakes R.S. Nonlinear properties of metallic cellular materials with a negative Poisson's ratio. *J. Mater. Sci.*, 1992, v. 27, pp.5373-5381.
39. Chernous D.A., Shilko S. V., Konyok D. A., Pleskachevsky Yu.M. Nonlinear viscoelastic behavior of flexible cellular plastics: refined rod model. *Int. J. Appl. Mech. Engng.*, 2003, v. 8, № 1, pp. 27-41.
40. Fortes M.A., Noguerra M.T. Poisson effect in cork. *Mat. Sci. Engng. A.*, 1989, v. 122, pp. 227-231.
41. Wang Y.C., Lakes R.S., Butenhoff A. Influence of cell size on re-entrant transformation of negative Poisson's ratio reticulated polyurethane foams. *Cellular Polymers*, 2001, v. 20, pp. 373-385.
42. Gibson L.J., Ashby M.F., Schajer G.S., Robertson C.I. The mechanics of two-dimensional cellular materials. *Proc. Roy. Soc., London. A*, 1982, v. 382, pp. 25-42.
43. Warren T.L. Negative Poisson's ratio in a transversely isotropic foam structure. *J. Appl. Physics*, 1990, v. 67, pp. 7591-7594.
44. Shilko S.V., Stelmakh S.V., Chernous D.A., Pleskatchevskii Yu.M. Structural simulation of supercompressible materials. *J. Theor. Appl. Mech.*, 1998, № 1, pp. 87-96.
45. Черноус Д.А., Шилько С.В., Плескачевский Ю.М. Анизотропная модель ауксетичного материала при конечных деформациях. *Мех. композ. матер. и констр.* 1998, № 3, с. 28-38.
46. Overaker D.W., Cuitiño A.M., Lagrana N.A. Effects of morphology and orientation on the behaviour of two-dimensional hexagonal foams and application in a re-entrant foam anchor model. *Mechanics of materials*, 1998, v. 29, pp. 43-52.

47. Lee J.H., Choi J.B., Choi K. Application of homogenization FEM analysis to regular and re-entrant honeycomb structures. *J. Mater. Sci.*, 1996, v. 31, № 15, pp. 4105-4110.
48. Masters I.G., Evans K.E. Models for the elastic deformation of honeycombs. *Composite structures*, 1996, v. 35, № 4, pp. 403-422.
49. Evans K.E., Nkansah M.A., Hutchinson I.J. Auxetic foams: modelling negative Poisson ratios. *Acta metalurgica et materialia*, 1994, v. 42, № 4. pp. 1289–1294.
50. Scarpa F., Tomlin P.P. J. On the transverse shear modulus of negative Poisson's ratio honeycomb structures. *Fatigue and Fracture of Eng. Mater. and Struct.*, 2000, v. 23, pp. 717-720.
51. Черноус Д.А., Шилько С.В., Плескачевский Ю.М. Трехмерная анизотропная модель пористого материала Весці НАН Беларусі, Сер. фіз.-тэхн. навук, 1999, № 2, с. 5-9.
52. Wang Y., Cuitiño A.M. Three-dimensional nonlinear open-cell foams with large deformations. *J. Mech. Phys. Solids.*, 2000. v. 48, № 5, pp. 961-988.
53. Smith C.W., Grima J.N., Evans K.E. A novel mechanism for generating auxetic behaviour in reticulated foams: missing rib model. *Acta materialia*, 2000, v. 48, pp. 4349-4356.
54. Caddock B.D., Evans K.E. Microporous materials with negative Poisson's ratios: I. Microstructure and mechanical properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1989, v. 22, pp. 1877–1882.
55. Evans K.E., Caddock B.D. Microporous materials with negative Poisson's ratios: II. Mechanisms and interpretation. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1989, v. 22. pp. 1883-1887.
56. Патент США № 3953566, МКИ B29 D 007/24. Process for producing porous products / R.W. Gore.– опубл. 27.04.1976.
57. Заявка WO 91/01210, МПК⁵ B 29 C 55/00. Polymeric materials/ Evans K.E., Ainsworth K. – опубл. 7.02.1991.
58. Alderson K.L., Evans K.E. The fabrication of microporous polyethylene having a negative Poisson's ratio. *Polymer*. 1992, v. 33, № 20. pp. 4435-4438.
59. Pickles A.P., Alderson K L, Evans K E. The effects of powder morphology on the processing of auxetic polypropylene (PP of negative Poisson's ratio) *Polym. Eng. Sci.*, 1996. v. 36, № 5, pp. 637- 642.
60. Pickles A.P., Webber R.S., Alderson K.L., Neale P.J., Evans K.E. The effect of processing parameters on the fabrication of auxetic polyethylene. Part 1. The effect of compaction conditions. *J. Mater. Sci.*, 1995, v. 30, pp. 4059-4068.
61. Alderson K.L, Kettle A.P., Neale P.J., Pickles A.P., Evans K.E. The effect of processing parameters on the fabrication of auxetic polyethylene. Part 2. The effect of sintering time and temperature. *J. Mater. Sci.*, 1995, v. 30. pp. 4069-4075.
62. Neale P.J., Pickles A.P., Alderson K.L. Evans K.E. The effect of processing parameters on the fabrication of auxetic polyethylene. Part 3. The effect of extrusion conditions. *J. Mater. Sci.*, 1995, v. 30, pp. 4087-4094.
63. Webber R. S., Alderson K L., Evans K. E. Novel variations in the microstructure of auxetic microporous ultra high molecular weight polyethylene. Part 1: Processing and microstructure. *Poly. Eng. Sci.*, 2000, v. 14. pp. 1894-1905.
64. Alderson K.L., Webber R.S., Evans K.E. Novel variations in the microstructure of auxetic microporous ultra high molecular weight polyethylene. Part 2: Mechanical Properties. *Poly. Eng. Sci.*, 2000, v. 14, pp. 1906-1914.
65. Cherfas J. Stretching the point. *Science*, 1990, v. 247, pp. 630.
66. Alderson A., Evans K.E. Modelling concurrent deformation mechanisms in auxetic microporous polymers. *J. Mater. Sci.* 1997, v. 32, pp.2797-2809.
67. Заявка WO 00/53830, МПК⁶ D 01 D 5/08. Auxetic materials / Alderson K.L., Simkins V.R. –опубл. 14.09.2000.
68. Семенова Т.В., Шилько С.В., Ковтун В.А. Мезомеханический анализ гранулированных материалов при контактном нагружении. *Механика композиционных материалов и конструкций*. 2001, т. 7, №2. с. 189-205.

69. Rothenburg L., Berlin A.A., Bathurst R.J. Microstructure of isotropic materials with negative Poisson's ratio. *Nature*, 1991, v. 354, pp. 470-472.
70. Берлин Ал. Ал., Ротенбург Л., Басэрст Р. Структура изотропных материалов с отрицательным коэффициентом Пуассона. *Высокомогл. соед. А.* 1991, т. 33, № 8, с. 619-621.
71. Berlin A.A., Rothenburg L., Bathurst R.J. Computer simulation of assemblies of rigid elastic elliptic particles. *Polymer-Plastics technology and engineering*, 1996. v. 35, №4. pp. 605-648.
72. Gunton D.J., Saunders G.A. The Young's modulus and Poisson's ratio in arsenic, antimony and bismuth. *J. Mater. Sci.*, 1972. v. 7. pp.1061-1068.
73. Lubarda V.A. Meyers M.A. On the negative Poisson ratio in monocrystalline zinc. *Scripta materialia*, 1999, v. 40, № 8, pp. 975-977.
74. Li Y. The anisotropic behavior of Poisson's ratio, Young's modulus and shear modulus in hexagonal materials. *Phys. Stat. Sol. Ser. A.*, 1976, v. 38. pp. 171-175.
75. Turley J. Sines J. The anisotropy of Young's modulus, shear modulus and Poisson ratio in cubic materials. *J. Phys. D.*, 1971, v. 4, pp.264-271.
76. Светлов И.Л., Епишин А.И., Кривко А.И., Самойлов А.И., Одинцев И.Н., Андреев А.П. Анизотропия коэффициента Пуассона монокристаллов никелевого сплава. *ДАН СССР*, 1988, т. 302, № 6, с.1372-1375.
77. Jain M., Verma M.P.P. Poisson's ratios in cubic crystals corresponding to (110) loading *Indian J. Pure and Appl. Physics*, 1990. v. 28, № 1, pp. 178-182.
78. Baughman R.H., Shacklette J.M., Zakhidov A.A., Stafstrom S. Negative Poisson's ratio as a common feature of cubic metals. *Nature*, 1998, v. 392, pp. 362-365.
79. Хантингтон Г. Упругие постоянные кристаллов. *Успехи физических наук*, 1961, т. 74, № 3, с.461-520.
80. Every A.G., McGurdy A.K. in *Landolt-Bronstein (ed. Nelson D.F.)- New. Ser.. III/29a-Springer*, 1992, p. 11-133.
81. Фрацневич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов, Киев, Наукова думка, 1982, 286 с.
82. Erdacos G.B., Ren. S.F. Poisson's ratios in diamond/zincblende crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, 1998, v. 59, № 1, pp. 21-26.
83. Guo Y., William A. Goddard III Is carbon nitride harder than diamond? No, but its girth increases when stretched (negative Poisson ratio). *Chem. Phys. Lett*, 1995, v.237, pp.72-76.
84. Упругость и неупругость металлов. Сборник статей. Под ред. С.В. Вонсовского. М, Изд-во иностр. лит., 1954, 396 с.
85. Baughman R.H., Stafstrom S., Zakhidov A.A., Mitchell T.B., Dubin D.H. E. Negative Poisson's ratios for extreme states of matter. *Science*, 2000, v. 288. pp. 2018-2022.
86. Milstein F., Huang K. Existence of a negative Poisson ratio in fcc crystals. *Phys. Rev. B.*, 1979, V.19, pp. 2030-2033.
87. Кобелев Н.П., Николаев Р.К., Сойфер Я.М., Хасанов С.С. Упругие модули монокристаллического C₆₀. *Физика твердого тела*, 1998, т. 40, № 1, с. 173-175.
88. Fioretto D., Carlotti G., Socino G., Modesti S., Сеpek С., Giovanni L., Doncelli O., Nizzoli F. Brillouin-scattering determination of the elastic constants of epitaxial fcc C₆₀ film. *Phys. Rev. B.*, 1995, v. 52, № 12, pp. R8707-R8710.
89. Amir Y-H., Weidner D.J., Parise J.B. Elasticity of α -cristobalite: a silicon dioxide with a negative Poisson's ratio. *Science*, 1992, v. 257, pp. 650-652.
90. Kimizuka H., Kaburaki H., Kogure Y. Mechanism for negative Poisson ratios over the a-b transition of cristobalite, SiO₂: a molecular-dynamics study. *Phys. Rev. Lett.* 2000, v. 84, № 24, pp. 5548-5551.
91. Alderson A., Evans K.E. Rotation and dilation deformation mechanisms for auxetic behaviour in the a-cristobalite tetrahedral framework structure. *Phys. Chem. Minerals*, 2001, v. 28, № 10. pp. 711-718.

92. Alderson A., Evans K. E. Molecular origin of auxetic behavior in tetrahedral framework silicates. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, v. 89, № 22, pp. 25503-25506.
93. Keskar N.R. Chelikowsky J.R. Negative Poisson ratios in crystalline SiO₂ from first-principle calculations. *Nature*, 1992, v. 358, pp. 222-224.
94. Keskar N.R. Chelikowsky J.R. Anomalous elastic behaviour in crystalline silica. *Phys. Rev B*. 1992, v. 48, № 22, pp. 16227-16233.
95. Kittinger E., Tichy J., Bertagnolli E. Example of negative effective Poisson's ratio. *Phys. Rev. Lett.*, 1981, v.47, № 10, pp.712-714.
96. Grima J. N., Evans K. E. Rotating squares with negative Poisson's ratios. *J. Mat. Sci. Lett.* 2000, v. 19. pp. 1563 -1565.
97. Ishibashi Y., Iwata M. A microscopic model of a negative Poisson's ratio in some crystals. *J. Phys. Soc. Jap.*, 2000. v. 69, № 8. pp.2702-2703.
98. Vasiliev A.A., Dmitriev S.V., Ishibashi Y., Shigenari T. Elastic properties of a two-dimensional model of crystals containing particles with rotational degrees of freedom. *Phys. Rev. B.*, 2002, v. 65, pp. 94101-94107.
99. Theocaris P.S. The limits of Poisson's ratio in polycrystalline bodies. *J. Mater. Sci.*, 1994, v. 29, № 13, pp. 3527-3534.
100. Аскадский А.А. Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень. М.: Научный мир, 1999, 543 с.
101. Evans K.E., Nkansah M.A., Hutchinson I.J., Rogers S.C. Molecular network design. *Nature*, 1991, v. 353. pp. 124.
102. Grima J. N., Evans K. E. Self-expanding molecular networks. *Chem. Commun.* 2000, № 17, pp.1531-1532.
103. Baughman R.H., Galvao D. S. Crystalline networks with unusual predicted mechanical and thermal properties. *Nature*, 1993, v. 365, pp. 735-737.
104. Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш. Коэффициент Пуассона и флуктуационный свободный объем аморфных полимеров и стекол. ВМС. Серия А. 1998, т. 40, № 12, с. 1996-2003.
105. He C.B, Liu PP.W., Griffin A.C. Toward negative Poisson ratio polymers through molecular design. *Macromolecules*, 1998, v. 31, № 9, pp. 3145-3147.
106. Kang D., Mahajan M.PP., Zhang S., Petschek R.G., Rosenblatt C., He C., Liu P., Griffin A.C. Pretransitional behavior above the nematic-isotropic phase transition of an auxetic trimer liquid crystal. *Phys. Rev. E.*, 1999, v. 60, pp. 4980-4982.
107. Xu B., Arias F., Brittain S.T., Zhao X.-M., Grzybowski B., Torquato S., Whitesides G.M. Making negative Poissons ratio microstructures by soft lithography. *Advanced materials*, 1999, v. 11, № 14, pp. 1186-1189.
108. Sigmund O., Torquato S. Design of smart composite materials using topology optimization. *Smart Materials and Structures*, 1999, v. 8, pp. 365-379.
109. Larsen U.D., Sigmund O., Bouwstra S. Design and fabrication of compliant mechanisms and material structures with negative Poissons ratio. *J. MEMS*. 1997, v. 6, № 2, pp. 99-106.
110. Wojciechowski K.W. Two-dimensional isotropic system with a negative Poisson ratio. *Physics Letters A.*, 1989, v. 137. pp. 60-64.
111. Wojciechowski K.W., Branka A.C. Negative Poisson ratio in a two-dimensional isotropic solid. *Phys. Rev. A.*, 1989, v. 40, № 12, pp. 7222-7225.
112. Wojciechowski K. W. Isotropic Systems of Negative Poisson Ratios. *Proc. 2 Tohwa Int. Meet.*, Eds. M. Tokuyama and I. Oppenheim, World Scientific, Singapore, 1998. pp.128.
113. Wojciechowski K.W., Tretiakov K.V. Elastic constants of dense crystalline phases of two-dimensional hard cyclic heptamers. *Computational Methods in Science and Techn.*, 2000, v. 6. pp.101-119.
114. Wojciechowski K.W. Non-chiral, auxetic system of noncentrosymmetric molecules in two dimensions. Preprint of the International Centre for Theoretical Physics IC/162/2002

115. Wojciechowski K.W., Tretiakov K.V., Kowalik M. Elastic properties of dense solid phases of hard cyclic pentamers and heptamers in two dimensions. *Phys. Rev. E.*, 2003, v. 61, pp. 36121-36134.
116. Wojciechowski K.W., Tretiakov K.V. Simple systems of unusual elastic properties. Report of the Poznań Supercomputer and Networking Center PCSS/RA-2/2003.
117. Wojciechowski K.W. Remarks on „Poisson Ratio beyond the Limits of the Elasticity Theory” *J. Phys. Soc. Japan*, 2003. v. 72, №7. pp. (в печати)
118. Ашкенази Е.К. Ганов Э.В. Анизотропия конструкционных материалов. Л, 1980, 247 с.
119. Lakes R. S. Advances in negative Poisson's ratio materials. *Advanced Materials*, 1993, v. 5, pp. 293-296.
120. Кулиев Г.Г. Определение коэффициента Пуассона в напряженных средах. ДАН РАН, 2000, т. 370, № 4, с.534-537.
121. Gibson, L.J., Ashby, M.F. *Cellular Solids: Structure and Properties*. Cambridge, Cambridge University Press, 1997, pp. 172.
122. Overaker D.W., Lagrana N.A., Cuitiño A.M. Finite element analysis of vertebral body mechanics with a nonlinear microstructural model for the trabecular core *J. Biomech. Eng.*, 1999, v. 131, pp. 542-550.
123. Grima J.N, Jackson R., Alderson A., Evans KE. Do zeolites have negative Poisson's ratios? *Advanced Materials*, 2000, v. 12, pp.1912-1918.
124. Schmidt C.F., Svoboda K., Lei N., Petsche I.B., Berman L.E., Safinya C.R., Grest G.S. Existence of a flat phase in red cell membrane skeletons. *Science*, 1993, v. 259, pp. 952-954.
125. Галаев И.Ю. "Умные" полимеры в биотехнологии и медицине. *Успехи химии*. 1995, т. 64, № 5, с. 505-524.
126. Hirotsu S. Elastic anomaly near the critical point of volume phase transition in polymer gels. *Macromolecules*, 1990, v. 23, pp. 903-905.
127. Hirotsu S. Softening of bulk modulus and negative Poisson's ratio near the volume phase transition in polymer gels. *J. Chem. Phys.*, 1991, v. 94, № 5, pp. 3949-3957.
128. Smirnov M.B., Mirgorodsky A.P. Lattice-dynamic study of the *a-b* phase transition of quartz: soft mode behavior and elastic anomalies. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, v. 78, № 12, pp. 2413-2416.
129. Boppart H., Treindl A., Wachter P.P. Phonon and elastic anomalies in intermediate valent Tm_xSe and $TmSe_{1-y}Te_y$ / *Valence Fluctuations in Solids*. Ed. Falicov L.M., Hanke W., Maple M.B., North Holland, 1981, pp.103-111.
130. Hailing T., Saunders G. A., Yogurtcu Y. K., Bach H., Methfessel S. Poisson's ratio limits and effects of hydrostatic pressure on the elastic behavior of $Sm_{1-x}Y_xS$ alloys in the intermediate valence state. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1984, v. 17, pp. 4559-4573.
131. Wachter P., Scharer U. Negative elastic constants in intermediate valent $Sm_xLa_{1-x}S$. *Solid State Commun.*, 1995, v. 96, № 7, pp. 497-501.
132. Wachter P., Scharer U., Jung A. Brillouin spectroscopy with surface acoustic waves on intermediate valent, doped SmS. *Physica B: Condensed Matter*. 1998, v. 244, № 1, pp. 148-153.
133. де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров, М., Мир, 1979, 368 с.
134. Дзенис Ю.А. Влияние агрегирования жесткого дисперсного наполнителя на характеристики упругости полимерного композита. *Мех. композиц. матер.*, 1986, № 1, С. 14-22.
135. Соколов И.М. Размерности и другие геометрические критические показатели в теории протекания. *Успехи физ. наук*, 1986, т. 150, № 2, с. 221-255.
136. Новиков В.В., Wojciechowski K.W. Отрицательный коэффициент Пуассона фрактальных структур. *Физика твердого тела*, 1999, т. 41, № 12. с. 2147-2153.
137. Bergman D.J. Elastic moduli near percolation in a two-dimensional random network of rigid and nonrigid bonds. *Phys. Rev. B.*, 1986, v. 33, N 3, pp. 2013-2016.

138. Bergman D.J., Kantor Y. Critical Properties of an Elastic Fractal. *Phys. Rev. Lett.*, 1984. v. 53. pp.511-514.
139. Arbabi. S., Sahimi. M. Elastic properties of the three-dimensional percolation networks with stretching and bond-bending forces. *Phys. Rev. B.*, 1988, v. 38, pp. 7173- 7176.
140. Novikov V.V., Wojciechowski K.W., Belov D.V., Privalko V.P. Elastic properties of inhomogeneous media with chaotic structure. *Phys. Rev. E.*, 2001, v. 63. pp. 36120-36126.
141. Wojciechowski K.W., Novikov V.V. Negative Poisson's ratio and percolating structures. *Task Quarterly*, 2001, v. 5, № 1, pp. 5-11.
142. Wojciechowski K.W. Negative Poisson ratios at negative pressures. *Mol. Phys. Reports*, 1995, v. 10. pp. 129-136.
143. Barker J.A. Lattice theories of the liquid state. / *The international encyclopedia of physical chemistry and chemical physics. Topic 10. The fluid state.* Ed. J.S. Rowlinson., Pergamon Press, 1963, pp.132.
144. Kantor Y., Kardar M., Nelson D.R. Statistical mechanics of tethered surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 1986, v. 57, pp. 791-794.
145. Kantor Y., Kardar M., Nelson D.R. Tethered surfaces: Statistics and dynamics. *Phys. Rev. A.*, 1987, v. 35, pp. 3056-3071.
146. Wojciechowski K.W., K.V. Tretiakow K.V. Evaluation of elastic constants by Monte-Carlo simulations. *Computational Methods in Science and Technology*, 1996, v. 1, pp. 25-29.
147. Wojciechowski K.W., Tretiakov K.V. Monte Carlo simulations of the Lennard-Jones solids at negative pressures. *Computational Methods in Science and Technology*. 2003. v. 8. pp. (в печати)
148. Wei G. Negative and conventional Poisson's ratios of polymeric networks with special microstructures. *J. Chem. Phys.*, 1992, v. 96, pp. 3226-3233.
149. Wei G., Edwards S.F. Polymer networks with negative Poisson's ratios *Computational Polymer Science*, 1992, v. 2, pp. 44-54.
150. Bowick M., Cacciuto A., Thorleifsson G, Travesset A. Universal negative Poisson ratio of self-avoiding fixed-connectivity membranes. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, v. 87, № 14, pp. 148103-148105.
151. Boal D.H., Seifert U., Shillcock J.C. Negative Poisson ratio in two-dimensional networks under tension. *Phys. Rev. E.*, 1993, v. 48, № 6, pp. 4274-4283.
152. Lakes R.S. A broader view of membranes. *Nature*, 2001, v. 414, pp. 503-504.
153. Evans K.E., Alderson A. Auxetic materials: functional materials and structures from lateral thinking. *Advanced materials*, 2000, v. 12, № 9, pp. 617-628.
154. Шилько С.В. Трение аномально упругих тел. Отрицательный коэффициент Пуассона. Ч. 1: Реализация эффекта самостопорения. *Трение и износ*, 1995, т. 15, № 3, с. 429-437.
155. Choi J.B., Lakes R.S. Design of a fastener based on negative Poisson's ratio foam. *Cellular Polymers*, 1991, v. 10, pp. 205-212.
156. Шилько С.В., Столяров А.И. Трение аномально упругих тел. Отрицательный коэффициент Пуассона. Ч. 2: Расчет параметров самостопорения. *Трение и износ*, 1996, т. 16, № 4. pp.1-8.
157. Choi J.B., Lakes R.S. Fracture toughness of re-entrant foam materials with a negative Poisson's ratio: experiment and analysis. *Int. J. Fracture*, 1996, v. 80. pp. 73-83.
158. Chernous D.A. Analysys of compliance of biomedical sheetings based on porous materials. Part 1. *Russian J. Biomechanics*, 2000, v. 4, № 3, pp. 93-97.
159. Caddock B.D., Evans K.E. Negative Poisson ratios and strain-dependent mechanical properties in arterial prostheses. *Biomaterials*, 1995, v. 16, pp. 1109-1115.
160. Lakes R.S., Lowe A. Negative Poisson's ratio foam as seat cushion material. *Cellular Polymers*, 2000, v. 19, pp.157-167.

161. Заявка WO 99/22838, МПК⁶ B 01 D 15/00. Separation process and apparatus / Alderson A., Evans K.E.– опубл. 14.05.1999.
162. Chan N., Evans K. E. Indentation resilience of conventional and auxetic foams. *J. Cell. Plastics*, 1998, v. 34, pp. 231-260.
163. Smith C. W., Evans K. E., Lehman F. Strain densification during indentation in auxetic foams. *Cellular Polymers*, 1999, v. 18, № 2, pp. 79-101.
164. Alderson K. L., Fitzgerald A., Evans K. E. The strain dependent indentation resilience of auxetic microporous polyethylene. *J. Mater. Sci.*, 2000, v. 35, pp. 4039-4047.
165. Lakes R. S., Elms K. Indentability of conventional and negative Poisson's ratio foams. *J. Composite Materials*, 1993, v. 27, pp. 1193-1202.
166. Roach A. M., Evans K. E., Jones N. The penetration energy of sandwich panel elements under static and dynamic loading. Part 1. *Composite Structures*, 1998, v. 42, pp. 119-134.
167. Ruzzene M., Mazzarella L., Tsopelas P.P., Scarpa F. Wave propagation in sandwich plates with periodic auxetic core. *J. Intel. Mater. Systems and Struct.*, 2002, v. 13, № 9, pp. 587-598.
168. Scarpa F., Tomlinson G.R. Theoretical characteristics of the vibration of sandwich plates with in-plane negative Poisson's ratio values. *J. Sound and Vibration*, 2000, v. 230, № 1, pp 45-67.
169. Lippset W. Beltzer A.I. Reexamination of dynamic problems of elasticity for negative Poisson ratio. *J. Acoust. Soc. Am.*, 1988, v. 84, pp. 2179-2186.
170. Howell B, Prendergast P, Hansen L. Examination of acoustic behaviour of negative Poisson ratio materials. *Appl. Acoustics*, 1994, v. 43, pp. 141-148.
171. Alderson K. L. Webber R. S., Mohammed U. F. Murphy E., Evans K. E. An experimental study of ultrasonic attenuation in microporous polyethylene. *Appl. Acoustics*, 1997, v. 50, pp. 23-33.
172. Chen C.P., Lakes R.S. Dynamic wave dispersion and loss properties of conventional and negative Poisson's ratio polymeric cellular materials. *Cellular Polymers*, 1989, v. 8, N 5, pp. 343-359.
173. Chen C.P., Lakes R.S. Micromechanical analysis of dynamic behavior of conventional and negative Poisson's ratio foams. *J. Engng Mater. and Technology*, 1996, v. 118, pp. 285-288.